

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 120, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

### МАТЕМАТИКА

	Стр.
М. А. Алексидзе. О целесообразности применения альтернирующего метода Шварца на электронных цифровых машинах . . . . .	231
В. И. Бурдина. К одному методу решения системы линейных алгебраических уравнений . . . . .	235
А. Н. Колмогоров. О линейной размерности топологических векторных пространств . . . . .	239
А. Д. Ляшко. О сходимости методов типа Галеркина . . . . .	242
А. И. Мальцев. О некоторых классах моделей . . . . .	245
А. П. Прудников. Решение одной смешанной краевой задачи теории термодиффузии . . . . .	249
М. Л. Расулов. Формула разложения произвольной функции в ряд по фундаментальным функциям одного класса граничных задач с параметром для линейных дифференциальных уравнений с частными производными	252
С. Н. Слугин. Видоизменение абстрактного аналога метода Чаплыгина . . . .	256
Э. Э. Тамме. О неявных операторах . . . . .	259
И. Т. Тодоров и Д. Зидаров. О единственности определения формы притягивающего тела по значениям его внешнего потенциала . . . . .	262

### ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. И. Розовский. Напряжения в симметрично нагретой сферической оболочке, механические свойства которой зависят от времени и температуры. . .	265
--	-----

### ФИЗИКА

С. В. Вонсовский и М. С. Свирский. К теории сверхпроводимости металлов	269
И. А. Квасников и В. В. Толмачев. Об одном вариационном принципе в статистической задаче многих тел . . . . .	273
К. П. Станюкович. Замечания о движении тел с большими скоростями в слабом поле тяжести . . . . .	277

### ГЕОФИЗИКА

Е. Н. Блинова и С. Л. Белоусов. Нелинейная нестационарная задача определения полей давления планетарного масштаба на среднем уровне атмосферы . . . . .	281
А. М. Гусев. Теоретическая схема циркуляции воздуха над Антарктикой . . .	285
	225

В. И. Татарский. О распространении волн в локально изотропной турбулентной среде с плавно меняющимися характеристиками . . . . .

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. А. Петров и В. М. Глазов. Об изменениях в структуре ближнего порядка в предкристаллизационный период у полупроводниковых химических соединений с решеткой типа ZnS . . . . .

## ХИМИЯ

А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова. Получение изопрена путем каталитической дегидрогенизации изопентенов . . . . .

А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский и Г. И. Плотникова. Взаимодействие диацетиленов с этилмеркаптаном и некоторые свойства полученных соединений . . . . .

С. А. Брусиловский. Исследование осаждения гидроокиси шестивалентного урана . . . . .

А. А. Вертман и А. М. Самарин. О форме существования кремния в жидком железе . . . . .

И. И. Корнилов и Н. Т. Домотенко. Влияние атомной концентрации хрома, молибдена и вольфрама на свойства твердых растворов никеля . . . . .

Б. И. Лосев, М. А. Троянская и Э. А. Былина. Действие  $\gamma$ -излучения на угли в водной среде и в среде четыреххлористого углерода . . . . .

В. О. Лукашевич и Л. Г. Кролик. Диспропорционирование гидразосоединений при нагревании с солями аминов и слабыми кислотами . . . . .

П. С. Пелькис и Р. Г. Дубенко. Исследование влияния растворителя на положение таутомерного равновесия в ряду арилтиокарбазонов . . . . .

Я. Т. Эйдуз, К. В. Пузицкий и К. Г. Рябова. О синтезе сложных эфиров и других производных карбоновых кислот в условиях кислотного катализа из окиси углерода, олефинов и ацилирующихся соединений . . . . .

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. Егоров, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Адсорбционные свойства алюмосиликатных катализаторов и их зависимость от состава . . . . .

Г. И. Кобышев и Д. Н. Суглобов. Спектры люминесценции координационных соединений уранилнитрата . . . . .

О. В. Крылов и Е. А. Фокина. О каталитических свойствах окиси кальция . . . . .

Е. Б. Миловская, Б. Л. Ерусалимский и Б. А. Долгопосок. Реакция свободных радикалов в растворах. Взаимодействие свободных радикалов с внутренним и внешними двойными связями. . . . .

Г. А. Патрикеев. Механика полимерных молекул . . . . .

С. А. Рейтлингер, А. С. Кузьминский и Л. С. Фельдштейн. О природе связей и газопроницаемости пространственно-структурированного полибутадиена . . . . .

Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Л. С. Полак и Ю. Д. Цветков. Об образовании свободных радикалов и атомов при радиолизе углеводородов при температуре 77° К . . . . .

А. И. Юрженко и С. С. Иванцов. Влияние солей ряда низших жирных кислот на эмульсионную полимеризацию . . . . .

## ГЕОХИМИЯ

Н. Д. Синдеева и Н. З. Курбанова. О кларке селена в некоторых горных породах СССР . . . . .

## БИОХИМИЯ

А. В. Благовещенский. Кристаллическая протеиназа семян Phaseolus aureus Roxb. . . . .

О. В. Казакова, В. Н. Орехович и В. О. Шпикитер. Влияние температуры на скорость расщепления проколлагенов коллагеназой . . . . .

А. М. Кузин и Е. В. Будилова. О способности дезоксирибонуклеиновой кислоты стимулировать окислительное фосфорилирование после облучения . . . . .

С. Е. Северин и У Вэй-минь. Превращения  $\beta$ -аланина в почечной ткани крыс . . . . .

Д. Т. Цонев. Исследование содержания важнейших аминокислот в белках семян фасоли . . . . .

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Т. М. Беркович, Д. М. Хейкер, О. И. Грачева и Н. И. Купреева. К вопросу о фазовом составе продуктов гидратации  $C_3S$  и  $\beta$ - $C_2S$  . . . . .

Н. Ф. Будяк и Н. М. Караваев. О применении хроматографического метода к исследованию фракций торфяных дегтей . . . . .



	Стр.
Н. Н. Постников и А. Д. Михайлин. Исследование диффузии в системе три- кальцийфосфат — окись кальция — углерод с помощью радиоактивных изотопов $C^{14}$ , $Ca^{45}$ и $P^{32}$ . . . . .	378
<b>БЕОЛОГИЯ</b>	
М. С. Дюфур. Об отложениях ордовика на Восточном Памире . . . . .	381
А. С. Запорожцева. Ломонтит из меловых отложений Ленского угленосного бассейна . . . . .	384
А. А. Конев. Ийолиты Сайжинского и Гулхенского плутонов щелочных и ос- новных пород (Витимское плоскогорье) . . . . .	387
Н. А. Михайлова. О новых следах вулканической деятельности в дельте Волго- Уральской области . . . . .	390
В. И. Тужикова. Анохинская тектоническая депрессия — новый пункт распро- странения юрских и триасовых отложений в Зауралье . . . . .	393
А. Г. Берзин и Ю. М. Клейнер. Об ачкагыле Мангышлака . . . . .	397
<b>МИНЕРАЛОГИЯ</b>	
В. Ф. Барабанов. К вопросу о роли давления при процессах минералообра- зования в кварц-вольфрамитовых жилах . . . . .	400
<b>ПАЛЕОНТОЛОГИЯ</b>	
А. Г. Вологдин. Нижнекембрийские фораминиферы Тувы . . . . .	405
<b>ЦИТОЛОГИЯ</b>	
В. Г. Конарев, С. З. Закиров и Т. Н. Елсакова. Пиронинофилия ядра как показа- тель состояния дезоксирибонуклеиновой кислоты . . . . .	409
П. В. Макаров. Динамика полисахаридов в ходе гаметогенеза, оплодотворе- ния и дробления яиц <i>Parascaris equorum</i> . . . . .	412
<b>ЭКОЛОГИЯ</b>	
Р. М. Павловская. О выживаемости личинок хамсы в северо-западной части и в некоторых других районах Черного моря в 1954—1955 гг. в зависимости от кормовых условий . . . . .	415
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>	
А. В. Монаков. Жизненный цикл <i>Mesocyclops leuckarti</i> Claus. (Copepoda, Cyclo- poida) . . . . .	419
Т. Л. Поддубная. Некоторые данные по размножению тубифицид . . . . .	422
<b>ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ</b>	
Б. И. Берштейн, М. К. Фомюк и А. С. Оканенко. Влияние вырождения типа готики на содержание аминокислот в клубнях картофеля . . . . .	425
Л. П. Бреславец и З. Ф. Милешко. Исследование действия нейтронов на сухие зерновки диплоидной и тетраплоидной озимой ржи . . . . .	429
Г. М. Гринеза. Влияние 2,4-динитрофенола на поглощение воды корнями кукурузы . . . . .	431
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ</b>	
А. А. Войткевич. Закономерности пространственного отношения между ос- новными и дополнительными конечностями при дупликации в естествен- ных условиях . . . . .	434
<b>ЭМБРИОЛОГИЯ</b>	
Ю. Б. Баевский, Д. К. Беляев и Л. Г. Уткин. Наблюдения над яичниковыми яйцами соболя . . . . .	439

## CONTENTS

<b>MATHEMATICS</b>	Pages
М. А. Alexidze. On the expediency of the use of the alternating Schwarz me- thod in digital electronic computers . . . . .	231
В. И. Burdina. On a method of solving simultaneous linear algebraic equations . . . . .	235
А. Н. Kolmogorov. On linear dimensionality of topological vector spaces . . . . .	239
	227

A. D. Liashko. The convergence of Galerkin type methods . . . . .	2
A. Malcev. On certain classes of models . . . . .	2
A. P. Prudnikov. The solution of a mixed boundary problem in the thermofusion theory . . . . .	2
M. L. Rasulov. A formula for the expansion of an arbitrary function into a series of fundamental functions in a certain class of boundary problems with a parameter for linear partial differential equations . . . . .	2
S. N. Slugin. A modification of the abstract analogue to Chaplygin's method . . . . .	2
E. E. Tamme. On implicate operators . . . . .	2
I. T. Todorov and D. Zidarov. The uniqueness of the determination of the figure of an attracting body from the values of external potentials . . . . .	2

## THEORY OF ELASTICITY

M. I. Rosovsky. Stresses in a symmetrically heated spherical shell whose mechanical properties vary with time and temperature . . . . .	26
---	----

## PHYSICS

S. V. Vonsovsky and M. S. Svirsky. On the theory of the superconductance of metals . . . . .	26
I. A. Quassnikov and V. V. Tolmachev. On a variation principle in the statistical problem of many bodies . . . . .	27
K. P. Stanukovich. Some remarks on the high speed motion of bodies in a weak gravitational field . . . . .	27

## GEOPHYSICS

E. N. Blinova and S. L. Belousov. Non-linear non-stationary problem of determination of the planetary flow-patterns at the midlevel of the atmosphere . . . . .	28
A. M. Gusev. A theoretical scheme of air circulation over Antarctica . . . . .	28
V. I. Tatarsky. The propagation of waves in a locally isotropic turbulent medium with smoothly changing characteristics . . . . .	28

## TECHNICAL PHYSICS

D. A. Petrov and V. M. Glazov. On variation in the proximate order structure during the precrystallization period in semiconducting chemical compounds having a ZnS type of lattice . . . . .	29
---	----

## CHEMISTRY

A. A. Balandin, O. K. Bogdanova and A. P. Shcheglova. The production of isoprene by catalytic dehydrogenation of isopentenenes . . . . .	29
A. V. Bogdanova, M. F. Shostakovsky and G. I. Plotnikova. Interaction between diacetylene and ethyl mercaptan, and some properties of its products. . . . .	30
S. A. Brusilovsky. A study of uranic hydroxide deposition. . . . .	30
A. A. Vertman and A. M. Samarin. The form of silicon in liquid iron . . . . .	30
I. I. Kornilov and N. T. Domotenko. The effect of the atomic concentration of chromium, molybdenum and tungsten on the properties of solid nickel solutions . . . . .	31
B. I. Losev, M. A. Troianskaia and E. A. Bylyna. The effect of $\gamma$ -radiation on coals in water medium and in carbon tetrachloride solution . . . . .	31
V. O. Lukashevich and L. G. Krolik. The disproportionation of hydrazocompounds on heating with amine salts and weak acids . . . . .	31
P. S. Pelkis and R. G. Dubenko. An investigation of the solvent's influence on the position of tautomeric equilibrium in the arylthiocarbazono series . . . . .	32
Ja. T. Eidus, K. V. Puzitskii and K. G. Riabova. On the synthesis of esters and other derivatives of carboxylic acids from carbon monoxide, olefines and acetylating compounds under acid catalysis conditions. . . . .	32

## PHYSICAL CHEMISTRY

M. M. Egorov, Yu. A. Zariants, V. F. Kisselev and K. G. Krassilnikov. Adsorptive properties of aluminium silicate catalysts and their dependence on the composition . . . . .	32
G. I. Kobyshev and D. N. Suglov. Luminescence spectra of coordination uranyl nitrate compounds . . . . .	33
O. V. Krylov and E. A. Fokina. The catalytic properties of calcium oxide . . . . .	33
E. B. Milovskaia, B. L. Erusalimsky and B. A. Dolgoplosk. Free radical reactions in solutions. Interaction of free radicals with internal and external double bonds . . . . .	33
G. A. Patrikeev. The mechanics of polymer molecules . . . . .	33



S. A. Reitlinger, A. S. Kuzminsky and L. S. Feldstein. The nature of the bonds and gas permeability in the space-structured polybutadiene . . . . .	343
N. J. Cherniak, N. N. Bubnov, V. V. Voevodsky, L. S. Polak and Yu. D. Tsvetkov. Formation of free radicals and atoms in hydrocarbon radiolysis at 77°K . .	346
A. I. Yurzhenko and S. S. Ivanchov. The influence of the salts of the lower fatty acid series on the emulsion polarization . . . . .	349

## GEOCHEMISTRY

N. D. Sindeeva and N. Z. Kurbanova. The clarks of selenium and some Soviet Union rocks . . . . .	353
--	-----

## BIOCHEMISTRY

A. V. Blagoveshchensky. Crystalline proteinase of seeds of Phaseolus aureus Roxb.	356
O. V. Kazakova, V. N. Orekhovich and V. O. Shpikiter. The rate of procollagen splitting by collagenase, as affected by temperature . . . . .	359
A. M. Kuzin and E. V. Budilova. On the ability of desoxyribonucleic acid to stimulate oxidative phosphorylation following irradiation . . . . .	361
S. E. Severin and U Vey-min. Transformations of $\beta$ -alanine in the renal tissue of rats . . . . .	364
D. T. Tsonev. An investigation of the content of the most important amino acids in the proteins of Phaseolus vulgaris seeds . . . . .	368

## CHEMICAL TECHNOLOGY

T. M. Berkovich, D. M. Kheiker, O. I. Gracheva and N. I. Kupreeva. On the phase composition of the products formed in the hydration of $C_3S$ and $\beta$ - $C_2S$	372
N. F. Budiak and N. M. Karavaev. The use of the chromatographic method in studying peat tar fractions . . . . .	376
N. N. Postnikov and A. D. Mikhailin. The investigation of diffusion in the tricalcium phosphate — calcium oxide — carbon system by means of the radioactive isotopes of $C^{14}$ , $Ca^{45}$ and $P^{32}$ . . . . .	378

## GEOLOGY

M. S. Dufour. On the discovery of Ordovician deposits in the East Pamirs . .	381
A. S. Zaporozhtseva. Lomontite from Cretaceous deposits of the Lena coal-basin	384
A. A. Konev. Ijolites from the Saija and Gulkhen plutons of alkaline and basic rocks (the Witim plateau) . . . . .	387
N. A. Mikhailova. New traces of volcanic activity in the Devonian of the Volga-Uralian region . . . . .	390
V. I. Tuzhikova. The Anokhin tectonic depression, as a new locus of distribution of Jurassic and Triassic deposits in the Transuralia . . . . .	393
A. G. Eberzin and Yu. M. Kleiner. On the Akchaghylian of the Manghyshlak . . . . .	397

## MINERALOGY

V. F. Barabanov. On the rôle of pressure in processes of mineral formation in quartz-wolframite veins . . . . .	400
---	-----

## PALEONTOLOGY

A. G. Vologdin. The Lower Cambrian Foraminifera of Tuva . . . . .	405
---	-----

## CYTOLOGY

V. G. Konarev, S. Z. Zakirov and T. N. Elsakova. The pyroninophily of the nucleus as an index of the state of its desoxyribonucleic acid . . . . .	409
P. V. Makarov. The distribution of polysaccharides in the course of gametogenesis, fertilization and eggs cleavage in <i>Parascaris equorum</i> . . . . .	412

## ECOLOGY

R. M. Paylovskaya. The survival of anchovy larvae in the north-western part and other regions of the Black Sea, observed in 1954—1955, and the rôle played in their survival by feeding conditions . . . . .	415
--	-----

## HYDROBIOLOGY

A. V. Monakov. The life cycle of <i>Mesocyclops leuckarti</i> Claus. (Copepoda, Cyclopoida)	419
T. L. Poddubnaia. Some data on the reproduction of Tubificidae . . . . .	422

## PLANT PHYSIOLOGY

B. I. Berstein, M. K. Fomiuk and A. S. Okanenko. Amino acid content in potato tubers, as affected by degeneration of the type «gothic» (spindle-tuber)	425
--	-----

- L. P. Breslavets and Z. F. Milesko.** A study of the effect of neutrons upon dry caryopsis in diploid and tetraploid winter rye . . . . . 4
- G. M. Grineva.** Water absorption by roots of *Zea mays*, as affected by 2,4-dinitrophenol . . . . . 4

#### EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- A. A. Voitkevich.** Regularities in the spatial relations between basic and supplementary extremities in the case of duplication under natural conditions . . . . . 4

#### EMBRYOLOGY

- Yu. B. Baevsky, D. K. Beliaev and L. G. Utkin.** Observations on intraovarial eggs of *Mustela zibellina* . . . . . 4

214

#### ПОПРАВКИ

В статье В. В. Илларионова и Л. М. Лапиной «Ассоциационные состояния селена в газовой фазе», помещенной в ДАН, т. 114, № 5, 1957 г.

	Напечатано	Следует читать
Стр. 1021, строка 15	в 0,5—0,1 мм рт. ст.	в 0,05—0,1 мм рт. ст.
» 1022 » 13	распада $X \rightleftharpoons X_n$	распада $nX \rightleftharpoons X_n$
В подписи к рис. 1	<i>a</i> — для сложного распада <i>b</i> — для простого распада	<i>a</i> — для простого распада <i>b</i> — для сложного распада

В статье Г. П. Тороповой «Окислительный ресинтез аденозинтрифосфорной кислоты печени облученных крыс», помещенной в ДАН, т. 117, № 2, 1957 г., на странице 266 фразу на строках 16—14 снизу следует читать:

Реакционная смесь инкубировалась в течение 30 мин. в атмосфере кислорода при 20°. Реакция останавливалась добавлением равного объема 5% трихлоруксусной кислоты (ТХУ).



М. А. АЛЕКСИДЗЕ

# ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЬТЕРНИРУЮЩЕГО МЕТОДА ШВАРЦА НА ЭЛЕКТРОННЫХ ЦИФРОВЫХ МАШИНАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 XII 1957)

1. Рассмотрим разностной аналог задачи Дирихле для уравнения Лапласа в случае прямоугольной области (рис. 1)

$$\Delta^h U = 0 \quad \text{в } G; \quad U|_{\Gamma} = \psi. \quad (1)$$

Допустим, что число счетных точек  $M = mn$  области удовлетворяет условиям:

$$N_2 - N_1 < mn, \quad N_2 - N_1 \geq m\left(\frac{n}{2} + 1\right) \quad \text{при четном } n; \quad (1')$$

$$N_2 - N_1 < mn, \quad N_2 - N_1 \geq m\left(\frac{n}{2} + \frac{3}{2}\right) \quad \text{при нечетном } n, \quad (1'')$$

где  $N_1$  — число команд в подпрограмме непосредственного счета,  $N_2$  — объем внутреннего запоминающего устройства. Множество счетных точек  $M$  такой области можно разбить на два равные связанные подмножества  $M_1$  и  $M_2$ , которые удовлетворяют условиям

$$M_1 = M_2 \leq N_2 - N_1, \quad M_1 \cup M_2 = M,$$

$$M_1 \cap M_2 \geq 2m.$$

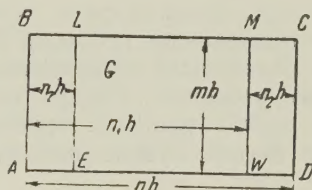


Рис. 1

Для решения задачи можно пользоваться двумя способами: а) каждую Гибмановскую итерацию проводить последовательно в обоих подмножествах; б) применить альтернирующий метод Шварца. Для выяснения целесообразности применения последнего способа установим скорость сходимости итерационного процесса Шварца.

2. Пусть  $U^{(k)}(M)$  — значение  $U$  в точке  $M$  после  $k$ -й итерации по Шварцу. Рассмотрим функцию  $\omega^{(k)}(M) = U^{(k)}(M) - U^{(k-1)}(M)$ . Она является решением следующей задачи (для области  $ABMN$ ):

$$\Delta^h \omega^{(k)} = 0 \quad \text{в } ABMN;$$

$$\omega^{(k)}|_{AB} = \omega^{(k)}|_{BM} = \omega^{(k)}|_{AN} = 0; \quad \omega^{(k)}|_{MN} = d^{(k-1)}(M), \quad (2)$$

где  $d^{(k-1)}(M) = \omega^{(k-1)}|_{MN}$  — невязки на столбце  $MN$  в предыдущей итерации по Шварцу в области  $LCDE$ .

Обозначим через  $\bar{d}^{(k)}$  максимум модуля  $d^{(k)}(M)$ . Рассмотрим следующую задачу

$$\Delta^h \bar{\omega}^{(k)} = 0 \quad \text{в } ABMN;$$

$$\bar{\omega}^{(k)}|_{AB} = 0; \quad \bar{\omega}^{(k)}|_{MN} = \bar{d}^{(k-1)}; \quad \bar{\omega}^{(k)}|_{AN} = \bar{\omega}^{(k)}|_{BM} = \frac{j}{n_1} \bar{d}^{(k-1)}, \quad (3)$$

где  $j$  является номером столбца, считая  $AB$  нулевым;  $\bar{\omega}^{(k)}$  является мажорантой

рантой для  $\omega^{(k)}$ . Решением граничной задачи (3) будет  $\bar{\omega}^{(k)} = \frac{j}{n_1} \bar{d}^{(k-1)}$ . Тогда как  $\bar{\omega}^{(k)} \geq \omega^{(k)}$ , для столбца  $LE$  имеем

$$\omega^{(k)}(M)|_{LE} \leq \frac{n_2}{n_1} \bar{d}^{(k-1)}. \quad (5)$$

Рассматривая функцию  $\omega^{(k)}(M)$  в области  $LCDE$  и пользуясь неравенством (4), находим

$$\omega^{(k)}(M)|_{MN} \leq \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \bar{d}^{k-1}. \quad (6)$$

Следующая итерация в  $ABMN$  дает для столбца  $LE$

$$\omega^{(k+1)}(M)|_{LE} \frac{n_2}{n_1} \bar{d}^{(k)}, \quad (7)$$

где

$$\bar{d}^{(k)} = \max [d^{(k)}(M)|_{MN}] = \max [\omega^{(k)}(M)|_{MN}] \leq \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 \bar{d}^{(k-1)}. \quad (8)$$

Подставляя (7) в (6), получим

$$\omega^{(k+1)}(M)|_{LE} \leq \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^3 \bar{d}^{k-1}. \quad (9)$$

Без потери общности можно предположить

$$\max [\omega^0(M)|_{MN}] = \max [\{U^0(M) - U_1(M)\}|_{MN}] \leq \max_G [U^0(M) - U_1(M)] \leq \dots \quad (10)$$

где  $U_1(M)$  — первое приближение, и тогда получим

$$\omega^{(k)} \leq \left[\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]^{k-1}. \quad (11)$$

$(n_2/n_1)^2$  будет играть роль спектральной нормы собственных значений в итерационном процессе Шварца.

Оценка (10) справедлива для всякой области, заключенной в данном прямоугольнике. Она достигается, если наименьшая высота столбца области не считая крайних, приблизительно равна  $n$ . В том случае, когда в области имеются узкие шейки, оценка (10) может давать довольно завышенные значения.

3. Число итераций  $S$  по Шварцу, необходимое для решения задачи (1) с точностью  $10^{-k}$ , при условии (9) равняется наименьшему целому числу

$$S \geq \left\lceil \frac{R}{2 \ln(n_2/n_1)} \right\rceil, \quad \text{где } R = \ln \left( \frac{4,6 \cdot 10^{-k+1}}{m^2 + n^2} \right).$$

Число либмановских итераций  $H_{(0)}$  в каждой части области при условии (9) будет (3)

$$H_{(0)} \geq \left\lceil \frac{R}{\ln K^*} \right\rceil \cong \frac{R}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})}.$$

За одну итерацию Шварца приходится проделывать  $2H_{(0)}$  либмановских итераций и 4 раза обращаться к буферному запоминающему устройству. Полное время решения задачи (1) с применением метода Шварца будет

$$T_1 \leq 2SH_{(0)}(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2, \quad (12)$$

где  $L$  — число арифметических операций в операторе  $\Delta^h$ ;  $\tau_1$  — время выполнения одной арифметической операции;  $\tau_2$  — время считывания с накопителя  $(mn_1)$  чисел.

Оценка (11) завышенная. Ее можно улучшить, учитывая то обстоятельство, что число либмановских итераций, необходимое для достижения требуемой точности, с каждой итерацией Шварца становится меньше. Первая итерация Шварца при условии (9) требует для одной части области  $H_{(0)}$  либмановских итераций. При второй итерации Шварца можно предполагать, что  $|{}_2U^0 - U| \leq (n_2/n_1)^2$ , где  ${}_2U^0$  — начальный  $(mn)$ -мерный



вектор для второй итерации Шварца. Число либмановских итераций  $H_{(1)}$  и полное время  $T^{(1)}$  второй итерации по Шварцу будут равны

$$H_{(1)} = \frac{|R + \ln(n_1/n_2)^2|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})}, \quad T^{(1)} = 2H_{(1)}(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4\tau_2,$$

а при  $k$ -й итерации Шварца

$$H_{(k-1)} = \frac{|R + \ln(n_1/n_2)^{2(k-1)}|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} = \frac{|R| - |\ln(n_1/n_2)^{2(k-1)}|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})},$$

$$T^{(k-1)} = 2H_{(k-1)}(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4\tau_2.$$

Переход в выражении для  $H_{(k-1)}$  от абсолютного значения суммы к разности абсолютных значений справедлив, ибо выполняются следующие неравенства:

$$\text{sign } R \neq \text{sign } \ln(n_1/n_2); |R| > |2(k-1) \ln(n_1/n_2)|.$$

Время первых  $S$  итераций по Шварцу будет

$$T_2 = \sum_{k=0}^{S-1} T^{(k)} = 2 \sum_{k=0}^{S-1} H_{(k)}(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2 =$$

$$= \left[ \frac{2S|R|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} - \frac{\left| 2 \sum_{k=0}^{S-1} \ln(n_1/n_2)^{2k} \right|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} \right] (m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2 =$$

$$= H_0(S+1)(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2. \quad (12)$$

4. Рассмотрим следующий комбинированный метод решения граничной задачи. При  $k$ -й итерации Шварца итерационный процесс Либмана продолжается до тех пор, пока невязки не станут меньше  $(n_2/n_1)^{2k}$ . После  $S$  итераций невязки будут по модулю меньше  $\exp R$ , что для данной прямоугольной области соответствует решению задачи (1) с точностью  $10^{-k}$ . Тогда число либмановских итераций в одной части области при первой итерации Шварца будет

$$\bar{H}_{(0)} = \left| \frac{2 \ln(n_2/n_1)}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} \right|,$$

а при  $k$ -й итерации

$$\bar{H}_{(k)} = \left| \frac{\ln[(n_2/n_1)^{2k} (n_1/n_2)^{2(h-1)})]}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} \right| = \bar{H}_0.$$

Полное время вычислений вышеуказанным комбинированным методом равно

$$T_3 = 2S\bar{H}_{(0)}(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2 =$$

$$= \frac{2|R|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n_1^{-2})} (m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2 =$$

$$= 2H_0(m-1)(n_1-1)L\tau_1 + 4S\tau_2. \quad (13)$$

5. Полное время решения граничной задачи без применения метода Шварца равно

$$T = H[(m-1)(n-1)L\tau_1 + 4\tau_3], \quad (14)$$

где  $\tau_3$  — время считывания с накопителя  $m(n+2)/2$  чисел, а  $H$  — число либмановских итераций для всей области

$$H = \frac{|R|}{1/2 \pi^2 (m^{-2} + n^{-2})}.$$

6. В случае применения вместо итерации Либмана сверхрелаксационного метода (4)  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  принимают следующие значения:

$$T = |R| \frac{1}{\pi \sqrt{2} \sqrt{m^{-2} + n^{-2}}} [(m-1)(n-1)(L+3)\tau_1 + 4\tau_3],$$

$$T_1 = \sqrt{2} S |R| \frac{(m-1)(n_1-1)(L+3)\tau_1}{\pi \sqrt{m^{-2} + n_1^{-2}}} + 4S\tau_2,$$

$$T_2 = (S+1) |R| \frac{(m-1)(n_1-1)(L+3)\tau_1}{\pi \sqrt{2} \sqrt{m^{-2} + n_1^{-2}}} + 4S\tau_2,$$

$$T_3 = \sqrt{2} |R| \frac{(m-1)(n_1-1)(L+3)\tau_1}{\pi \sqrt{m^{-2} + n_1^{-2}}} + 4S\tau_2.$$

Таблица 1

	$m=20$				$m=25$			$m=30$			
	$n=50$	60	70	80	50	60	70	40	45	50	55
$T \cdot 10^{-3}$ (Либман)	6,4	8,1	9,9	11,6	11,7	15,1	18,6	13,1	15,8	18,9	22,3
$T \cdot 10^{-2}$ (сверхрелакс.)	3,9	4,8	5,8	6,8	5,9	7,4	8,9	6,3	7,1	8,2	9,3
$T_1 \cdot 10^{-4}$ (Либман)	2,5	4,6	8,9	21,3	6,2	15,0	108,8	6,2	9,7	16,9	38,6
$T_1 \cdot 10^{-3}$ (сверхрелакс.)	1,6	2,9	5,6	13,3	3,6	8,8	63,8	3,3	5,2	9,1	20,5
$T_2 \cdot 10^{-4}$ (Либман)	1,5	2,6	4,7	10,9	3,4	7,8	54,8	3,5	5,2	8,8	19,4
$T_2 \cdot 10^{-3}$ (сверхрелакс.)	1,0	1,6	3,0	7,0	2,0	4,6	32,4	1,9	2,8	4,8	10,6
$T_3 \cdot 10^{-3}$ (Либман)	5,1	5,2	5,3	5,5	6,2	6,4	7,1	6,9	7,0	7,2	7,3
$T_3 \cdot 10^{-2}$ (сверхрелакс.)	3,4	3,6	4,0	5,1	4,0	4,7	11,6	4,1	4,3	4,8	6,3

7. В табл. 1 даются значения  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  в секундах для итерации Либмана и сверхрелаксационного метода, просчитанные для БЭСМ при  $k=6$ . В качестве буферного запоминающего устройства рассмотрен магнитный барабан. Тогда

$$\tau_2 = c + mn_1\tau, \quad \tau_3 = c + \frac{m(n+2)}{2}\tau,$$

где  $c = 1/30$  сек. — время полуоборота барабана;  $\tau = 1/800$  сек. — время считывания одного числа;  $\tau_1 = 10^{-4}$  сек.;  $N_2 - N_1 = 902$ ;  $L$  при полной автоматизации (2) равно 24.

Можно отказаться от условий (1') и (1'') и разбить множество  $M$  на большее число подмножеств. Итерационный процесс будет сходиться (1), но, по-видимому, скорость сходимости будет быстро убывать при увеличении числа складываемых подмножеств.

В заключение выражаю благодарность акад. С. Л. Соболеву за ценные указания.

Институт точной механики и вычислительной  
техники  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XII 1957

Математический институт им. А. М. Размадзе  
Академии наук ГрузССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Л. Соболев, ДАН, 4, № 6 (1936). <sup>2</sup> М. А. Алексидзе, ДАН, 119, № 5 (1958). <sup>3</sup> М. А. Алексидзе, ДАН, 120, № 1 (1958). <sup>4</sup> D. Young, Trans. Am. Math. Soc., 76, № 1 (1954).



В. И. БУРДИНА

# К ОДНОМУ МЕТОДУ РЕШЕНИЯ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 I 1958)

В настоящей заметке излагается способ последовательного уменьшения переходящих ошибок округления применительно к одной из модификаций метода сопряженных направлений <sup>(1)</sup> — методу ортогонализации столбцов, эквивалентному методу исключения Гаусса. Приводится также оценка погрешности решения через промежуточные данные вычислений.

1. Пусть

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= k_1, \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= k_2, \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= k_n \end{aligned} \quad (1)$$

система уравнений, которую надо решить. Предполагается, что коэффициенты системы действительны, а решение существует и единственно.

Через

$$a_1, a_2, \dots, a_n \quad (2)$$

обозначим векторы столбцы матрицы  $a = \|a_{ij}\|$ , через  $k$  — столбец свободных членов.

Будем производить ортогонализацию системы векторов (2) по формулам

$$*b_i = a_i + {}^*f_1^{(i)} a_1 + \dots + {}^*f_{i-1}^{(i)} a_{i-1}, \quad (3)$$

$$*f_i = e_i - {}^*\gamma_1^{(i)} {}^*f_1 - \dots - {}^*\gamma_{i-1}^{(i)} {}^*f_{i-1}, \quad (4)$$

$${}^* \gamma_s^{(i)} = \frac{(a_i, {}^* b_s)}{|{}^* b_s|^2}, \quad s = 1, 2, \dots, i-1, \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \dots, n,$$

где  $e_1, \dots, e_n$  — система единичных векторов  $(1, 0, \dots, 0), (0, 1, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, 0, 1)$ ; коэффициенты  $*f_s^{(i)}$  из (3) суть компоненты вектора  $*f_i = \{ *f_1^{(i)}, *f_2^{(i)}, \dots, *f_{i-1}^{(i)}, 1, 0, \dots, 0 \}$ ;  $(a, c)$  — скалярное произведение векторов  $a$  и  $c$ .

В результате применения формул (3) — (5) система векторов (2) перейдет в систему ортогональных векторов

$${}^*b_1, \dots, {}^*b_n. \quad (6)$$

Если к векторам системы (2) присоединить столбец свободных членов, положив  $k = a_{n+1}$ , то после его ортогонализации получится нулевой вектор

$$0 = k + {}^*f_1^{(n+1)} a_1 + \dots + {}^*f_n^{(n+1)} a_n,$$

причем

$${}^*f_{n+1} = -\alpha_1 {}^*f_1 - \dots - \alpha_n {}^*f_n. \quad (7)$$

где

$$\alpha_i = \frac{(k, b_i^*)}{({}^*b_i, {}^*b_i)}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (8)$$

Компоненты вектора  ${}^*f_{n+1}$  представляют решение системы (1), взятое с обратным знаком:

$$x_1 = -{}^*f_1^{(n+1)}, \dots, x_n = -{}^*f_n^{(n+1)}. \quad (9)$$

2. В действительности из-за неизбежных ошибок округления вычисления по формулам (3)—(5), (7)—(9) будут приводить не к точному, а лишь к приближенному решению системы (1). Вместо векторов (6) получатся некоторые векторы  $b_1, \dots, b_n$ , близкие к ортогональным, о чем можно судить по величинам

$$\Delta_{i,j} = (b_i, b_j), \quad i, j = 1, \dots, n; \quad i \neq j. \quad (10)$$

Если система (1) плохо обусловлена, то отклонение от нуля величин  $\Delta_{i,j}$  будет значительным и решение получится в сильно искаженном виде. Эти же величины  $\Delta_{i,j}$  можно использовать для устранения нарастающей погрешности.

Допустим, что в результате ортогонализации по формулам (3)—(5) из вектора  $a_i$  получен вектор  $b_i = {}^I b_i$ . Беря этот вектор вместо исходного и повторяя процесс «ортогонализации», снова получим вектор  ${}^{II} b_i$ ; «ортогонализируя» этот вектор, получим вектор  ${}^{III} b_i$ , и т. д.

Теорема 1. Если при любых  $p$  и  $q$ ,  $p < i$ ,  $q < i$ ,  $p \neq q$ , выполнено неравенство

$$\frac{\Delta_{p,q}}{\Delta_{p,p}} \leq \frac{1}{n}, \quad (11)$$

где  $n$  — порядок системы (1), то последовательность векторов

$${}^I b_i, {}^{II} b_i, {}^{III} b_i, \dots, \quad (12)$$

порождаемая вектором  $a_i$  при многократном применении формул (3)—(5), будет сходиться к вектору  ${}^*b_i$  системы (6).

Вектор  ${}^*b_i$  системы (6) запишем в форме

$${}^*b_i = a_i - \tilde{\gamma}_1^{(i)} b_1 - \tilde{\gamma}_2^{(i)} b_2 - \dots - \tilde{\gamma}_{i-1}^{(i)} b_{i-1}. \quad (13)$$

После умножения обеих частей (13) скалярно на  $b_s$ ,  $s = 1, \dots, i-1$ , учитывая, что  $({}^*b_i, b_s) = 0$  при  $i \neq s$ , и разрешая  $s$ -е уравнение относительно  $\tilde{\gamma}_s^{(i)}$ , мы придем к следующей системе уравнений для определения  $\tilde{\gamma}_1^{(i)}, \dots, \tilde{\gamma}_{i-1}^{(i)}$ :

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_s^{(i)} = \frac{(a_i, b_s)}{(b_s, b_s)} - \tilde{\gamma}_1^{(i)} \frac{\Delta_{1,s}}{\Delta_{s,s}} - \dots - \tilde{\gamma}_{s-1}^{(i)} \frac{\Delta_{s-1,s}}{\Delta_{s,s}} - \tilde{\gamma}_{s+1}^{(i)} \frac{\Delta_{s+1,s}}{\Delta_{s,s}} - \dots \\ \dots - \tilde{\gamma}_{i-1}^{(i)} \frac{\Delta_{i-1,s}}{\Delta_{s,s}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\Delta_{i,j}$  взято из (10).

Вектор  ${}^*b_i$  последовательности (12) можно представить в форме

$${}^*b_i = a_i - \kappa \gamma_1^{(i)} b_1 - \dots - \kappa \gamma_{i-1}^{(i)} b_{i-1}, \quad \kappa = I, II, III, \dots \quad (15)$$

Легко видеть, что числа  $\kappa \gamma_1^{(i)}, \dots, \kappa \gamma_{i-1}^{(i)}$  представляют собой приближенное решение системы уравнений (14), которое получается при решении этой системы методом итераций <sup>(2)</sup> на  $\kappa$ -м шаге, если в качестве нулевого





Теорема 2. Если в процессе получения решения системы (1) постоянно поддерживать неравенство

$$\frac{\Delta_{i,j}}{\Delta_{i,i}} < \frac{1}{2n}, \quad i \neq j; \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (19)$$

то будет справедлива оценка

$$|\bar{x}_i - x_i| < \frac{\sqrt{ne} F \varepsilon}{\min_p \sqrt{\Delta_{p,p}}},$$

где  $F = \max_i (|f_1^{(i)}| + \dots + |f_{i-1}^{(i)}| + 1)$  (причем в качестве вектора  $f_i$  рассматривается наилучшее из достигнутых приближений вектора  $*f_i$ );  $\varepsilon$  — модуль остатка (18).

5. В качестве примера применения описанного метода решалась система 10 уравнений из (4), для решения которой непригоден метод Шрейдера (5) (ортогонализация строк). Вычисления велись с 4—6 десятичными знаками, решение получено с точностью до 0,001.

Всесоюзный заочный электротехнический  
институт связи

Поступило  
4 VII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. R. Hestenes, E. Stiefel, J. Res. Nat. Bur. Stand., **49**, 409 (1952).
- <sup>2</sup> В. Н. Фаддеева, Вычислительные методы линейной алгебры, М.—Л, 1950, стр. 120—128.
- <sup>3</sup> А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, 1954, стр. 381.
- <sup>4</sup> А. И. Взорова, Вычислит. матем. и вычислит. техн., в. 1, 92 (1953).
- <sup>5</sup> Ю. А. Шрейдер, ДАН, **76**, № 5 (1951).



Академик А. Н. КОЛМОГОРОВ

## О ЛИНЕЙНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ВЕКТОРНЫХ ПРОСТРАНСТВ

Два топологических векторных пространства  $E$  и  $E'$  называются *изоморфными*, если между ними можно установить взаимно-однозначное линейное и в обе стороны непрерывное соответствие.

Хорошо известно, что все топологические векторные пространства одной и той же конечной размерности  $n$  изоморфны между собой. В этом тривиальном случае размерность пространства  $d(E)$  удовлетворяет требованиям:

а) если  $E$  изоморфно замкнутому линейному подпространству пространства  $E'$ , то  $d(E) \leq d(E')$ ;

б) если  $E'$  линейно и непрерывно отображается на  $E$ , то  $d(E) \leq d(E')$ .

Банах в гл. XII своей известной монографии <sup>(1)</sup> дал обобщение понятия размерности на случай бесконечномерных векторных пространств, исходя из желания сохранить при этом свойство а). В § 1 настоящей заметки мы вводим линейную размерность  $\delta(E)$ , удовлетворяющую обоим требованиям а) и б). Классификация пространств по размерности получается при этом, естественно, несколько более бедной, чем у Банаха, но в некоторых отношениях более естественной. Для простоты и непосредственной связи с определением Банаха мы будем все рассматриваемые далее пространства предполагать пространствами типа  $F$  (см. <sup>(1)</sup>, гл. III).

Можно считать общеизвестным, как вводится метрика типа  $F$  в следующих пространствах, которые будут далее рассмотрены в качестве примеров:

$C_n^{(p)}$  — пространство действительных функций  $f(x_1, \dots, x_n)$ , определенных на  $n$ -мерном единичном кубе, имеющих непрерывные частные производные до порядка  $p$  включительно, с топологией равномерной сходимости вместе с частными производными до порядка  $p$  включительно;

$B_n^{(\infty)}$  — пространство действительных функций  $f(x_1, \dots, x_n)$  от  $n$  действительных переменных  $x_1, \dots, x_n$ , периодических с периодом  $2\pi$  по каждому переменному и имеющих непрерывные частные производные всех порядков, с топологией равномерной сходимости как самих функций, так и их частных производных любого порядка;

$A_n^G$  — пространство функций  $f(z_1, \dots, z_n)$  от  $n$  комплексных переменных  $z_1, \dots, z_n$ , аналитических в ограниченной открытой области  $G$  комплексного  $n$ -мерного пространства, с топологией равномерной сходимости на каждом компакте  $K \subseteq G$ .

Традиции и опыт классического анализа заставляют считать, что пространства функций от большего числа переменных должны быть «богаче» элементами, чем пространства функций от меньшего числа переменных: если решение задачи зависит от «произвольной» функции одного переменного, то считают, что «произвол» в выборе решения меньше, чем если решение зависит от произвольной функции двух переменных, и т. д. Мы увидим далее, что в случае аналитических функций такие представления находят себе опору в соответствующих неравенствах линейных размерностей (теоремы 4 и 10). Этот результат мы и рассматриваем как наиболее интересный в

настоящей заметке. Наоборот, для пространств функций конечной гладкости указанное ожидание, основанное на опыте классического анализа, не находит себе подтверждения в свойствах линейной размерности! Например из результатов, изложенных в гл. XII монографии Банаха <sup>(1)</sup>, легко извлечь, что все пространства  $C_n^{(p)}$  имеют, независимо от значений  $n$  и  $p$ , одну и ту же банаховскую размерность  $\dim_l$ . Так как из равенства  $\dim_l(E) = \dim_l(E')$  всегда вытекает  $\delta(E) = \delta(E')$ , то то же самое относится и к вводимой нами размерности  $\delta$ .

Обращение к пространствам бесконечно дифференцируемых функций не меняет дела. Например, все пространства  $B_n^{(\infty)}$  имеют одну и ту же размерность  $\dim_l$  и одну и ту же размерность  $\delta$ , так как верна следующая теорема:

**Теорема 1.** *Все пространства  $B_n^{(\infty)}$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , изоморфны. (см. <sup>(5)</sup>).*

§ 1. Линейная размерность  $\delta(E)$ . Следуя Банаху, мы введем функцию  $\delta$ , определив смысл неравенства

$$\delta(E) \leq \delta(E'). \quad (1)$$

Этим функция  $\delta$  определяется с точностью до сохраняющего порядок взаимно-однозначного отображения частично упорядоченного множества ее значений  $\Delta$  на новое частично упорядоченное множество  $\Delta'$ . По определению, (1) обозначает, что существует замкнутое линейное подпространство  $E''$  пространства  $E'$ , отображимое линейно и непрерывно на пространство  $E$ . Необходимая для корректности определения функции транзитивность определенного таким образом отношения (1) легко доказывается.

Отметим здесь одно из свойств размерности  $\delta(E)$ , отсутствующее у банаховой размерности  $\dim_l(E)$ .

**Теорема 2.** *Если пространства  $E$  и  $E'$  банаховы (типа  $B$ ) и рефлексивные, то неравенство (1) равносильно неравенству*

$$\delta(\bar{E}) \leq \delta(\bar{E}') \quad (2)$$

*между размерностями сопряженных пространств.*

Из теоремы 2 и результатов гл. XII монографии Банаха <sup>(1)</sup> можно легко извлечь ряд результатов, относящихся к размерности  $\delta(E)$  банаховых пространств, на которых мы не останавливаемся. Вместо этого мы сформулируем здесь несколько теорем о размерности  $\delta$  пространств аналитических функций.

**Теорема 3.** *Если  $G$  и  $G'$  — две ограниченные конечносвязные области на комплексной плоскости, то*

$$\delta(A_1^G) = \delta(A_1^{G'}).$$

Обобщение теоремы 3 на функции многих переменных пока доказано только в следующей форме. Пусть  $G_1, \dots, G_n$  — ограниченные конечносвязные области на комплексной плоскости и  $G = G_1 \times G_2 \times \dots \times G_n$ ; тогда имеет место следующая теорема.

**Теорема 3а.** *Размерность  $\delta(A_n^G) = \alpha_n$  не зависит от выбора областей  $G_1, G_2, \dots, G_n$ .*

Для введенной в теореме 3а размерности  $\alpha_n$  верна теорема 4.

**Теорема 4.** *Если  $n < n'$ , то  $\alpha_n < \alpha_{n'}$ .*

Размерность  $\delta(E)$  занимает крайнее положение среди всех линейных размерностей, удовлетворяющих условиям а) и б).

**Теорема 5.** *Любая функция  $d(E)$ , удовлетворяющая условиям а) и б), представима в виде*

$$d(E) = f[\delta(E)],$$

*причем из  $\delta(E) \leq \delta(E')$  вытекает  $d(E) \leq d(E')$ .*

Среди таких функций  $d(E)$ , подчиненных  $\delta(E)$  и более бедных в смысле возможности различения пространств по размерности, мы рассмотрим



ишь одну, которую назовем «аппроксимативной размерностью». При ее помощи и доказывается теорема 4, являющаяся непосредственным следствием теоремы 3а и приводимой далее теоремы 10.

§ 2. Аппроксимативная размерность  $d_a(E)$ . Каждому пространству  $E$  типа  $F$  поставим в соответствие класс  $\Phi(E)$  функций  $\varphi(\varepsilon)$ , определенных для  $\varepsilon > 0$  при помощи условия  $\varphi \in \Phi(E)$ , если для любого компакта  $K \subset E$  и любой открытой окрестности  $U$  нулевого элемента  $\theta$   $E$  существует такое  $\varepsilon_0$ , что при любом  $\varepsilon < \varepsilon_0$  можно найти  $N \leq \varphi(\varepsilon)$  точек  $x_1, \dots, x_N$  пространства  $E$  так, что  $K \subset \bigcup_{1 \leq m \leq N} (x_m + \varepsilon U)$ .

Два пространства  $E$  и  $E'$  имеют одну и ту же аппроксимативную размерность  $d_a(E) = d_a(E')$ , если  $\Phi(E) = \Phi(E')$ .

По определению, имеет место неравенство  $d_a(E) < d_a(E')$ , если  $\Phi(E) \supset \Phi(E')$ .

Аналогично определяются отношения  $>$ ,  $\leq$ ,  $\geq$ ,  $\parallel$  (несравнимость).

Аппроксимативная размерность может быть во многих случаях вычислена при помощи методов, примыкающих к работам, посвященным энтропии и  $\varepsilon$ -емкости метрических пространств (<sup>2-4</sup>). Приводим некоторые простейшие результаты в этом направлении.

Теорема 6. Для  $n$ -мерного пространства  $E^n$  при конечном  $n$  множество  $\Phi$  определяется условием  $\varphi \in \Phi$ , если  $\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} (\varepsilon^n \varphi(\varepsilon)) = \infty$ .

Теорема 7. Для бесконечномерного банахова пространства  $E$  множество  $\Phi$  пусто.

Таким образом, все бесконечномерные банаховы пространства имеют общую размерность  $d_a(E) = \infty$ , которая является максимальной среди размерностей  $d_a(E)$ . Нам кажется, что этот результат не должен рассматриваться как обстоятельство, компрометирующее размерность  $d_a$ . Она является содержательным понятием для пространств, в известном смысле более близких к конечномерным, какими являются приобретающие все большее значение в анализе счетнонормированные пространства такого типа, как  $B_n^\infty$  и  $A_n^G$ .

Теорема 8. Аппроксимативная размерность пространств не зависит от  $n$  и определяется условием:  $\varphi \in \Phi$ ; если существует такое  $\eta > 0$ , что  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\varepsilon^\eta \log \varphi(\varepsilon)) = 0$ .

Теорема 9. Аппроксимативная размерность  $a_s$  пространств  $A_s^G$  ( $G$  — произвольная ограниченная открытая область  $s$ -мерного комплексного пространства) не зависит от выбора области  $G$  и определяется условием  $\varphi \in \Phi$ , если

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log \varphi(\varepsilon)}{\left(\log \frac{1}{\varepsilon}\right)^{s+1}} = \infty.$$

Из теоремы 9 непосредственно вытекает теорема 10.

Теорема 10. Если  $s < s'$ , то  $a_s < a_{s'}$ .

Поступило  
18 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Banach, *Operations linéaires*, 1933. <sup>2</sup> А. Н. Колмогоров, ДАН, 108, № 3 (1956),  
<sup>3</sup> В. М. Тихомиров, ДАН, 117, № 2 (1957). <sup>4</sup> А. Г. Витушкин, ДАН, 117,  
№ 5 (1957). <sup>4</sup> А. Grothendieck, *Mem. Am. Math. Soc.*, № 16 (1955).

А. Д. ЛЯШКО

# О СХОДИМОСТИ МЕТОДОВ ТИПА ГАЛЕРКИНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 I 1958)

В настоящей статье рассматривается одна общая схема применения методов типа Галеркина и даются простые условия сходимости этих методов.

Пусть  $X$  и  $Y$  — гильбертовы пространства,  $\{\varphi_i\}$  — полная ортонормированная система в  $X$ . Рассмотрим уравнение

$$Gu \equiv Au + \lambda Ku = v, \quad (1)$$

причем операторы  $A$  и  $K$  линейные и действуют из  $X$  в  $Y$ , оператор  $A$  имеет ограниченный обратный  $A^{-1}$ ,  $v \in Y$ . Пусть  $\{\psi_i\}$  — некоторая система элементов из  $Y$ , удовлетворяющая при любом  $n$  условию

$$\begin{vmatrix} (A\varphi_1, \psi_1) & \dots & (A\varphi_1, \psi_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ (A\varphi_n, \psi_1) & \dots & (A\varphi_n, \psi_n) \end{vmatrix} \neq 0. \quad (2)$$

Решение уравнения (1) ищем в виде

$$u_n = \sum_{k=1}^n a_k \varphi_k,$$

причем неизвестные постоянные  $a_1, \dots, a_n$  определяем из условий

$$(Au_n + \lambda Ku_n - v, \psi_m) = 0 \quad (m = 1, \dots, n)$$

или

$$\sum_{k=1}^n \{(A\varphi_k, \psi_m) + \lambda (K\varphi_k, \psi_m)\} a_k = (v, \psi_m) \quad (m = 1, \dots, n). \quad (3)$$

В этом состоит метод Галеркина — Петрова <sup>(1)</sup>.

Введем, следуя Л. В. Канторовичу <sup>(2)</sup> (см. также <sup>(3)</sup>), пространства  $X', Y', X, \bar{Y}$  и операторы  $\varphi_0, \psi_0, \psi$ . За пространство  $X'$  примем множество

элементов вида  $x' = \sum_{k=1}^n \alpha_k \varphi_k$ , за пространство  $Y'$  — совокупность элементов

вида  $y' = Ax' = \sum_{k=1}^n \alpha_k A\varphi_k$ . Положим  $\bar{X} = \bar{Y} = R^n$ , причем будем считать

$\varphi_0 x' = \bar{x}(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ ,  $\psi_0 y' = \bar{y}\{(y', \psi_1), \dots, (y', \psi_n)\}$ . Оператор  $\psi$  действует из  $Y$  в  $\bar{Y}$ , причем  $\psi = \psi_0$  на  $Y$ :  $\psi y = \bar{y}\{(y, \psi_1), \dots, (y, \psi_n)\}$ . Отметим, что

оператор  $\varphi_0$  имеет обратный  $\varphi_0^{-1}$ ,  $\varphi_0^{-1} \bar{x} = \sum_{k=1}^n \alpha_k \varphi_k$ . Положим  $\psi_0^{-1} \bar{y} = \sum_{k=1}^n \alpha_k A\varphi_k$ ,



причем коэффициенты  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  определяются из системы

$$\sum_{k=1}^n (A\varphi_k, \psi_m) \alpha_k = (y, \psi_m) \quad (m = 1, \dots, n).$$

В силу условия (2) последняя система разрешима. Норму для пространства  $\bar{Y}$  определим равенством  $\|\bar{y}\| = \|\varphi_0^{-1}\bar{y}\|$ . В таком случае будем иметь

$$\|\varphi_0\| = \|\varphi_0^{-1}\| = \|\psi_0\| = \|\psi_0^{-1}\| = \|\psi\| = 1.$$

Введем обозначения  $\bar{A} = \psi A \varphi_0^{-1}$ ,  $\bar{K} = \psi K \varphi_0^{-1}$ ,  $\bar{v} = \psi v$ . Систему (3) запишем теперь в виде

$$\bar{A}\bar{u} + \lambda \bar{K}\bar{u} = \bar{v}. \quad (4)$$

Наложим условие гладкости на оператор  $K$ : для любого элемента  $x \in K$  найдется такой элемент  $y' \in Y'$ , что будет иметь место неравенство

$$\|Kx - y'\| \leq \varepsilon_n \|x\|, \quad \varepsilon_n \rightarrow 0 \text{ при } n \rightarrow \infty. \quad (5)$$

Условие (5) можно заменить другим условием:

$$\|A^{-1}Kx - x'\| \leq \varepsilon'_n \|x\|, \quad \varepsilon'_n \rightarrow 0 \text{ при } n \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Заметим еще, что условие  $\|\bar{K}\varphi_0 x' - \psi K x'\| \leq \mu \|x'\|$  выполняется тривиально с  $\mu = 0$ .

Теперь мы можем применить теорему Л. В. Канторовича <sup>(2)</sup>, из которой следует:

**Теорема 1.** Если оператор  $G$  имеет обратный и выполнены условия (2) и (5) или (6), то, начиная с некоторого  $n$ , уравнения (3) разрешимы и  $u_n$  при  $n \rightarrow \infty$  сходятся сильно к решению и уравнения (1).

Из теоремы 1 вытекает важная для приложений теорема 2.

**Теорема 2.** Если оператор  $G$  имеет обратный, выполнено условие (2) и одно из следующих двух условий: 1) оператор  $K$  вполне непрерывен; 2) оператор  $A^{-1}K$  вполне непрерывен, то справедливо утверждение теоремы 1.

Выясним, когда, в частности, выполнено условие (2). Прежде всего оно невыполнено, если  $A = E$  и  $\psi_i = \varphi_i$ . Теорема 2 в этом случае устанавливает сходимость обычного метода Галеркина для уравнений с вполне непрерывным оператором. Если оператор  $A$  положительно-определенный и  $\psi_i = \varphi_i$ , то условие (2) также выполнено, а теорема 2 дает результат С. Г. Михлицина <sup>(4)</sup>.

Положим теперь  $\psi_i = B \varphi_i$ , где  $B$  — линейный оператор, действующий из  $X$  в  $Y$ . Уравнения (3) в этом случае примут вид уравнений метода Н. М. Крылова. Теоремы 1 и 2 устанавливают условия сходимости метода. Условие (2) в этом случае выполняется, если операторы  $A$  и  $B$  удовлетворяют условию

$$(Au, Bu) \geq \gamma^2 \|y\|^2, \quad \gamma = \text{const}. \quad (7)$$

Условие (7) в приложениях нетрудно проверяется. Это условие мы называем  $B$ -положительной определенностью оператора  $A$ . Если оператор  $B$  имеет ограниченный обратный, то вместо условия (7) можно проверять условие

$$(Au, Bu) \geq \alpha^2 \|Bu\|^2, \quad \alpha = \text{const},$$

откуда следует условие (7).

Если оператор  $A$  самосопряженный, положительно-определенный, то в качестве оператора  $B$  можно брать, например, четные положительные корни из оператора  $A$  и, в частности,  $B = A$ . По сравнению с обычным методом Галеркина этот метод может давать такое же преимущество, что и метод

наименьших квадратов по сравнению с методом Ритца. Именно, в ряде случаев можно непосредственно утверждать лучший характер сходимости приближенных решений.

Рассмотрим, например, следующую краевую задачу

$$Lu \equiv \Delta^2 u + \lambda Ku = v, \quad u|_S = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n}|_S = 0, \quad (8)$$

где  $Ku$  — интегро-дифференциальное выражение третьего порядка;  $S$  — достаточно гладкая граница двумерной или трехмерной области  $\Omega$ . Уравнение (8) рассматриваем на  $\overset{0}{W}_2^{(4)}$ . Из теорем вложения<sup>(5)</sup> следует, что определяемый выражением  $Ku$  оператор  $K$ , как оператор, действующий и на  $\overset{0}{W}_2^{(4)}$  в  $L_2$ , будет вполне непрерывным. Оператор  $\Delta^2$  имеет обратный. Предполагая, что  $\lambda$  не есть собственное значение задачи, и применяя метод для отыскания решения, получим сходящийся процесс, причем, полагая  $B = \Delta^2$  и обозначая через  $u$  решение краевой задачи, будем иметь, что  $u_n \rightarrow u$  равномерно вместе с производными до второго порядка и в среднем вместе с производными до четвертого порядка — это следует из теорем вложения. Если предположить, что выражение  $Ku$  имеет порядок не выше второго, то можно применять обычный метод Галеркина. В этом случае мы получим сходимость в среднем до второго порядка и равномерную самих функций. Вопрос о лучшей сходимости остается открытым.

Отметим теперь, что если оператор  $A$  представим в виде нечетной степени некоторого оператора  $T$ ,  $A = T^{2k+1}$ , причем оператор  $T^{2(k-r)}$  ( $r < k$ ) положительно-определенный самосопряженный, а оператор  $T^{-1}$  существует и ограничен, то можно полагать  $B = T^{2r+1}$  ( $0 \leq r < k$ ). Этим замечанием можно пользоваться при решении одномерных краевых задач нечетного порядка.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
13 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Польский, Укр. матем. журн., 7, № 1, 56 (1955). <sup>2</sup> Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, в. 6 (28), 89 (1948). <sup>3</sup> В. В. Иванов, ДАН, 110, № 1, 18 (1956). <sup>4</sup> С. Г. Михлин, Проблема минимума квадратичного функционала, 1952. <sup>5</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950.



Академик А. И. МАЛЬЦЕВ

## О НЕКОТОРЫХ КЛАССАХ МОДЕЛЕЙ

В заметке <sup>(1)</sup> указана структурная характеристика квазисвободных классов алгебр. Используя этот результат, мы указываем ниже структурные характеристики универсально аксиоматизируемых классов моделей и квазипримитивных классов алгебр. Тем самым решается одновременно и вопрос о чисто алгебраической внутренней характеристике квазипримитивных классов алгебраических систем, оставленный открытым в <sup>(2)</sup>. В конце показывается, что с точностью до структурной эквивалентности единственными аксиоматизируемыми гомоморфно замкнутыми классами моделей, допускающими теорию определяющих соотношений в смысле <sup>(3)</sup>, являются квазипримитивные классы алгебраических систем.

Все рассматриваемые ниже категории структур будут предполагаться с сильными подструктурами, а прямые композиции будут в случае существования предполагаться совпадающими с прямыми произведениями <sup>(3)</sup>.

1. Категорию структур  $K$  условимся называть категорией с финитарными гомоморфизмами, если, какова бы ни была локальная система  $K$ -подструктур  $\mathcal{U}_\alpha$ , покрывающая  $K$ -структуру  $\mathcal{B}$ , любое отображение структуры  $\mathcal{U}$  в  $K$ -структуру  $\mathcal{B}$ , являющееся для каждой подструктуры  $\mathcal{U}_\alpha$  гомоморфизмом  $\mathcal{U}_\alpha$  в подходящую  $K$ -подструктуру структуры  $\mathcal{B}$ , является гомоморфизмом  $\mathcal{U}$  в  $\mathcal{B}$ . В соответствие с обычной теоретико-групповой терминологией,  $K$ -структуру  $\mathcal{U}$  назовем локально конечной, если любое конечное множество элементов  $\mathcal{U}$  лежит в ее подходящей конечной  $K$ -подструктуре. Ясно, что все категории моделей имеют финитарные гомоморфизмы. Легко доказывается также следующая теорема.

**Теорема 1.** *Всякая категория структур  $K$  с финитарными гомоморфизмами и локально конечными структурами структурно эквивалентна подходящему классу моделей.*

Категорию структур  $K$  будем называть локально согласованной, если из того, что любая конечная подсистема произвольной системы  $K$ -структур  $\mathcal{S}$ , определенных на подмножествах некоторого множества, вложима в  $K$ -структуру в качестве ее подструктур, следует, что и вся система  $\mathcal{S}$  вложима в подходящую  $K$ -структуру. Из этого определения, в частности, следует, что в локально согласованных категориях всякую возрастающую цепочку вложенных друг в друга  $K$ -структур можно вложить в объемлющую структуру. Локальная теорема узкого исчисления предикатов показывает, что все аксиоматизируемые категории моделей являются локально согласованными.

Напомним, что класс моделей  $K$  называется универсально аксиоматизируемым, если он может быть охарактеризован некоторой совокупностью универсальных аксиом вида  $(x_1) \dots (x_n) \mathfrak{P}(x_1, \dots, x_n)$ , где выражение  $\mathfrak{P}$  кванторов не содержит.

**Теорема 2.** *Для того чтобы категория  $K$  была структурно эквивалентна некоторому универсально аксиоматизируемому классу моделей, необходимо и достаточно, чтобы  $K$  была локально согласованной, имела финитарные гомоморфизмы и любое подмножество  $K$ -структуры было ее  $K$ -подструктурой.*

Теорема 3. Если универсально аксиоматизируемый класс моделей с конечным множеством основных предикатов  $P_1, \dots, P_k$ , структурно эквивалентен классу моделей с основными предикатами  $Q_1, \dots, Q_l$ , то имеют место эквивалентности вида  $P_i(x_1, \dots, x_{m_i}) \sim \mathbb{P}_i(x_1, \dots, x_{m_i})$ ,  $Q_j(x_1, \dots, x_{n_j}) \sim \mathbb{Q}_j(x_1, \dots, x_{n_j})$ , где  $\mathbb{P}_i, \mathbb{Q}_j$  — открытые формулы с предикатными переменными  $Q_j$ , соответственно  $P_i$ , и предикатом равенства.

В случае, когда число основных предикатов бесконечно, теорема 3 также верна, но только в качестве  $\mathbb{P}_i, \mathbb{Q}_j$  следует считать допустимыми и бесконечные выражения.

2. Модель  $\mathfrak{M}$  с основными предикатами  $P_1, P_2, \dots$  членностей  $n_2, n_3, \dots$  называется алгебраической системой типа  $\tau = \langle I; n_1, n_2, \dots \rangle$ , где  $I$  — некоторая часть множества индексов предикатов, если предикаты  $P_i$  для  $i \in I$  являются предикатами операций на  $\mathfrak{M}$ . Класс  $A_\tau$  всех алгебраических систем типа  $\tau$  есть класс ограниченный, мультипликативный и гомоморфно в себе замкнутый, регулярный и содержащий единичную модель. В <sup>(1)</sup> введены понятия квазисвободного и свободного подкласса категории структур  $K$ . Если  $K$  — категория моделей, то квазисвободные и свободные подклассы, выделяемые из  $K$  некоторой системой аксиом, т. е. аксиоматизируемые внутри  $K$ , будут называться соответственно квазипримитивными и примитивными в  $K$ . Квазипримитивные (примитивные) подклассы класса  $K$  будут просто называться квазипримитивными (примитивными) классами алгебраических систем данного типа. Из теорем Тарского — Лося <sup>(4, 5)</sup> и Бинга <sup>(6)</sup> непосредственно следует, что подкласс  $L$  некоторого класса моделей  $K$  тогда и только тогда квазипримитивен в  $K$ , когда  $L$  может быть выделен из  $K$  аксиомами вида  $(x_1) \dots (x_n) (R_1 \& \dots \& R_s \supset R_{s+1})$ , где  $R_i$  суть выражения вида  $P_\alpha(x_{i_1}, \dots, x_{i_n})$ .

Пусть категория  $K$ : а) мультипликативно замкнута; б) содержит единичную структуру. Тогда пересечение любой системы квазисвободных (свободных) подклассов в  $K$  будет квазисвободным (свободным) подклассом. Поэтому для каждого класса  $K$ -структур  $T$  в  $K$  найдется наименьший квазисвободный (свободный) подкласс  $L$ , содержащий  $T$ . Класс  $L$  будем называть квазисвободным (свободным) замыканием  $T$  в  $K$  и будем писать  $L = T^q$  ( $L = T^f$ ). Легко видеть, что  $T^q$  состоит из всевозможных  $K$ -подструктур прямых произведений  $T$ -структур. Чтобы получить аналогичную характеристику  $T^f$ , наложим на  $K$  еще требования: в)  $K$  в себе гомоморфно замкнута и д) прообраз  $K$ -подструктуры произвольной  $K$ -структуры  $\mathfrak{A}$  при гомоморфном отображении на  $\mathfrak{A}$  любой  $K$ -структуры  $\mathfrak{B}$  есть  $K$ -подструктура в  $\mathfrak{B}$ . Тогда свободное замыкание  $L^f$  квазисвободного подкласса  $L$  будет состоять из всевозможных  $K$ -структур, являющихся гомоморфными образами  $L$ -структур. Отсюда следует, что если  $K$  и  $T$  — аксиоматизируемые классы моделей, то  $T^q$  и  $T^f$  будут также аксиоматизируемыми. Далее, если категория структур  $K$  удовлетворяет условиям а) — д) и регулярна, то всякая  $L^f$ -свободная структура будет принадлежать  $L$ , где  $L$  — квазисвободный подкласс в  $K$ . В частности, если  $L^f$  содержит свободные структуры с любым числом  $L^f$ -свободных порождающих, то запас свободных структур не меняется при переходе от  $L$  к его свободному замыканию.

Теорема 4. Пусть регулярная категория  $K$ , удовлетворяющая а) — д), содержит конечную структуру  $\mathfrak{A}$ . Тогда: 1)  $K$ -свободные структуры с различными конечными числами свободных порождающих неизоморфны; 2) в минимальных квазисвободном  $\{\mathfrak{A}\}^q$  и свободном  $\{\mathfrak{A}\}^f$  подклассах, содержащих  $\mathfrak{A}$ , каждая структура с конечным порождающим множеством конечна; 3) если число неизоморфных  $K$ -структур каждой конечной мощности конечно, то в  $\{\mathfrak{A}\}^f$  содержится лишь конечное число неединичных минимальных квазисвободных и минимальных свободных подклассов.



Утверждения 1), 3) являются обобщениями теорем Фудзивара (7) и Джотта (8), доказанных ими для примитивных классов алгебр.

3. Пусть  $\Gamma$  — частично упорядоченное множество, любые два элемента которого имеют общий больший элемент. Предположим, что с каждым  $\alpha \in \Gamma$  сопоставлен объект  $\mathcal{A}_\alpha$  категории  $K$  и с каждой парой  $\langle \alpha, \beta \rangle$ ,  $\alpha, \beta \in \Gamma$ ,  $\alpha < \beta$  сопоставлен гомоморфизм  $\pi_{\alpha\beta}: \mathcal{A}_\alpha \rightarrow \mathcal{A}_\beta$  так, что из  $\alpha < \gamma < \beta$  следует  $\pi_{\alpha\beta} = \pi_{\alpha\gamma} \pi_{\gamma\beta}$ . Говорят, что  $\Gamma$  и отображения  $\alpha \rightarrow \mathcal{A}_\alpha$ ,  $\langle \alpha, \beta \rangle \rightarrow \pi_{\alpha\beta}$  составляют прямой спектр. Объект  $\mathcal{A}$  категории  $K$  с заданными гомоморфизмами  $\pi_\alpha: \mathcal{A} \rightarrow \mathcal{A}_\alpha$  называется пределом спектра (9), если  $\pi_\alpha = \pi_{\alpha\beta} \pi_\beta$  ( $\alpha < \beta$ ) и если для любой системы гомоморфизмов  $\sigma_\alpha$  объектов  $\mathcal{A}_\alpha$  в произвольный  $K$ -объект  $\mathcal{B}$ , удовлетворяющих условиям  $\sigma_\alpha = \pi_{\alpha\beta} \sigma_\beta$  ( $\alpha < \beta$ ), найдется один и только один гомоморфизм  $\xi: \mathcal{A} \rightarrow \mathcal{B}$ , для которого  $\sigma_\alpha = \pi_\alpha \xi$  ( $\alpha \in \Gamma$ ). В случае, когда  $K$  — категория структур, далее без дополнительных оговорок будет предполагаться, что  $\Gamma$  имеет наименьший элемент 0 и что отображения  $\pi_{\alpha\beta}$  являются гомоморфизмами  $\mathcal{A}_\alpha$  на  $\mathcal{A}_\beta$ . Тогда можно считать, что структуры  $\mathcal{A}_\alpha$  и  $\mathcal{A} = \lim \mathcal{A}_\alpha$  заданы на  $\mathcal{A}_0$  с подходяще определенным отношением равенства (ср. (11)). Если  $K$  — категория всех моделей фиксированного типа, то для любого прямого спектра при указанных ограничениях предельная модель существует и конструкция ее описана в (11). Там же показано, что если универсальная или положительная аксиома имеет место на всех моделях спектра, то она имеет место и на предельной модели. Поскольку все универсально аксиоматизируемые классы алгебраических систем характеризуются положительными и универсальными аксиомами, то каждый такой класс содержит пределы спектров своих систем (11). Возможное обращение этого дает следующая теорема.

**Теорема 5.** *Мультипликативно замкнутый класс алгебраических систем, содержащий все подсистемы своих систем, тогда и только тогда аксиоматизируем, когда он содержит пределы прямых спектров своих систем.*

В частности, квазисвободный класс алгебраических систем тогда и только тогда квазипрimitивен, когда он содержит пределы прямых спектров своих систем. Принимая во внимание теорему 5 из (1), получаем: для того чтобы категория структур  $K$  была структурно эквивалентна аксиоматизируемому классу алгебр, мультипликативно замкнутому и содержащему подалгебры своих алгебр, необходимо и достаточно, чтобы  $K$  была категорией с делимыми гомоморфизмами, мультипликативно и гомоморфно в себе замкнутой, ограниченной, регулярной, аддитивной и чтобы в  $K$  существовали пределы прямых спектров указанного выше типа. Добавляя к этим условиям требование существования единичной структуры, получим структурную характеристику квазипрimitивных классов алгебр.

Пусть  $K$  — произвольная категория структур и  $\mathcal{A} \in K$ . Отношение эквивалентности  $\theta$ , определенное на основном множестве  $\mathcal{A}$ , назовем конгруэнтностью на  $\mathcal{A}$  (ср. (10)), если  $\theta$  принадлежит некоторому гомоморфизму  $\mathcal{A}$  на подходящую  $K$ -структуру. Эквивалентность  $\theta$  условимся называть внешней конгруэнтностью, если для любых двух гомоморфизмов  $\sigma, \rho$  произвольной  $K$ -структуры  $\mathcal{B}$  в  $\mathcal{A}$  из соотношений  $b_\alpha^\sigma \equiv b_\alpha^\rho(\theta)$  для некоторой порождающей системы элементов  $b_\alpha$  структуры  $\mathcal{B}$  следует  $b^\sigma \equiv b^\rho(\theta)$  для всех  $b \in \mathcal{B}$ .

Очевидно, для того, чтобы квазисвободный класс алгебр  $K$  был свободным, необходимо и достаточно, чтобы в  $K$  каждая внешняя конгруэнтность была конгруэнтностью.

Таким образом, чтобы получить внутреннюю структурную характеристику примитивных классов алгебр, достаточно к указанному выше набору структурных свойств, характеризующих квазисвободные классы алгебр, присоединить требование совпадения внешних конгруэнтностей с конгруэнтностями.



4. Класс моделей  $K$  назовем классом с локальной вложимостью, если из того, что каждая конечная подмодель произвольной модели  $M$  изоморфно вложима в подходящую  $K$ -модель, следует вложимость самой модели  $M$  в подходящую  $K$ -модель.

Лемма 1. Пусть класс моделей  $K$  с локальной вложимостью содержит  $K$ -свободные модели с любым конечным числом свободных плотных порождающих. Тогда для каждой операции  $\Phi_{\alpha n}$  (см. (1)) на всех  $K$ -моделях справедлива формула

$$\Phi_{\alpha n}(x_1, \dots, x_n) = x_{n+1} \sim (\exists x_{n+2}) \dots (\exists x_s) \mathcal{A}_{\alpha n}(x_1, \dots, x_s), \quad (2)$$

где  $\mathcal{A}_{\alpha n}$  — подходящая конъюнкция членов вида  $P_{\alpha}(x_{i_1}, \dots, x_{i_k})$ .

Лемма 2. Если класс моделей  $K$  с локальной вложимостью в себе гомоморфно замкнут и содержит  $K$ -свободные модели с любым кардинальным числом  $K$ -финитарно плотных свободных элементов, то, добавляя  $\Phi$ -операции к числу основных предикатов класса  $K$ , мы обратим его в универсально аксиоматизируемый класс алгебраических систем.

На основании этих лемм теперь может быть доказана:

Теорема 6. Каждый  $R$ -полный в себе гомоморфно замкнутый аксиоматизируемый класс моделей  $K$  структурно эквивалентен квазипримитивному классу алгебраических систем.

Действительно, из  $R$ -полноты  $K$  следует (3), что в  $K$  существуют  $K$ -свободные модели с любым кардинальным числом свободных порождающих. Из гомоморфной замкнутости  $K$  следует ((1), теорема 1), что непустые пересечения  $K$ -подмоделей  $K$ -моделей суть  $K$ -подмодели. В силу основного результата заметки (12) это влечет за собою, ввиду аксиоматизируемости  $K$ , аддитивность  $K$ . Теорема 2 из (1) показывает, что свободные порождающие  $K$ -свободных моделей будут финитарно-плотными. В силу леммы 2, наконец, заключаем, что обогащение  $K$   $\Phi$ -операциями определенными по формулам (1), дает квазипримитивный класс алгебраических систем.

Поступило  
20 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 120, № 1 (1958). <sup>2</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 108, № 2, 187 (1956). <sup>3</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 119, № 6 (1958). <sup>4</sup> J. Łoś, Fund. Math., 42, № 1, 38 (1955). <sup>5</sup> A. Tarski, Proc. Acad. van Wetensch., 57, № 5, 572 (1954). <sup>6</sup> K. Bing, Proc. Am. Math. Soc., 6, № 5, 836 (1955). <sup>7</sup> T. Fujiwara, Proc. Japan. Acad., 31, № 3, 135 (1955). <sup>8</sup> D. Scott, Indag. Math., 18, № 1, 35 (1956). <sup>9</sup> S. Eilenberg, S. Mac Lane, Trans. Am. Math. Soc., 58, № 2, 231 (1945). <sup>10</sup> J. R. Isbell, Canad. J. Math., 9, № 4, 563 (1957). <sup>11</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 109, № 2, 266 (1956). <sup>12</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 116, № 5, 738 (1957).

А. П. ПРУДНИКОВ

# РЕШЕНИЕ ОДНОЙ СМЕШАННОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ТЕРМОДИФФУЗИИ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 3 XII 1957)

В настоящей статье предлагается метод решения одной смешанной краевой задачи для системы двух уравнений типа Фурье, встречающихся в теории термодиффузии <sup>(1)</sup>. Решение представляется в виде суммы интегралов, содержащих произвольные функции параметра интегрирования. Последние определяются из граничных условий посредством решения системы интегральных уравнений Вольтерра.

1°. Рассмотрим систему уравнений

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = a_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + b_1 \frac{\partial u_2}{\partial t}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial t} = a_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + b_2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$(a_1 + b_1 b_2 + a_2)^2 \neq 4a_1 a_2$$

с начальными условиями

$$u_i(x, 0) = f_i(x), \quad 0 < x < l, \quad (2)$$

и граничными условиями

$$a_{11}u_1(0, t) + a_{12}u_2(0, t) + a_{13} \frac{\partial u_1(0, t)}{\partial x} + a_{14} \frac{\partial u_2(0, t)}{\partial x} = \chi_1(t),$$

$$a_{21}u_1(0, t) + a_{22}u_2(0, t) + a_{23} \frac{\partial u_1(0, t)}{\partial x} + a_{24} \frac{\partial u_2(0, t)}{\partial x} = \chi_2(t), \quad (3)$$

$$a_{31}u_1(l, t) + a_{32}u_2(l, t) + a_{33} \frac{\partial u_1(l, t)}{\partial x} + a_{34} \frac{\partial u_2(l, t)}{\partial x} = \chi_3(t),$$

$$a_{41}u_1(l, t) + a_{42}u_2(l, t) + a_{43} \frac{\partial u_1(l, t)}{\partial x} + a_{44} \frac{\partial u_2(l, t)}{\partial x} = \chi_4(t),$$

где  $a_i, b_i, a_{kl}$  — постоянные коэффициенты;  $f_i(x), \chi_k(t)$  ( $i = 1, 2; k, l = 1, 2, 3, 4$ ) — произвольные ограниченные интегрируемые функции своих аргументов. Будем считать неизвестные функции

$$u_i(0, t) = \varphi_i(t), \quad u_i(l, t) = \psi_i(t) \quad (4)$$

заданными, определением их займемся позже.

С помощью совместного применения преобразований Фурье и Лапласа решение задачи (1), (2), (4) можно получить в виде

$$u_i(x, t) = \sum_{s, j}^{1,2} (A_{sj}^i V_{sj} + B_{sj}^i W_{sj}), \quad (5)$$

где  $A_{sj}^i$ ,  $B_{sj}^i$  — постоянные коэффициенты;

$$V_{sj} = -\frac{1}{l} \int_0^t \frac{\partial}{\partial x} \vartheta_3 \left[ \frac{x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] \varphi_j(\tau) d\tau + \\ + \frac{1}{l} \int_0^t \frac{\partial}{\partial x} \vartheta_3 \left[ \frac{l-x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] \psi_j(\tau) d\tau,$$

$$W_{sj} = \frac{1}{2l} \int_0^l \left\{ \vartheta_3 \left[ \frac{x-\xi}{2l}, \frac{\mu_s t}{l^2} \right] - \vartheta_3 \left[ \frac{x+\xi}{2l}, \frac{\mu_s t}{l^2} \right] \right\} f_j(\xi) d\xi,$$

$$\mu_s = \frac{1}{2} [a_1 + b_1 b_2 + a_2 + (-1)^{s+1} \sqrt{(a_1 + b_1 b_2 + a_2)^2 - 4a_1 a_2}],$$

$$\vartheta_3(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \{-(x+n)^2/t\}.$$

2°. Приступим к определению неизвестных функций  $\varphi_i(t)$ ,  $\psi_i(t)$  и граничных условий (3). Дифференцируя (5) по  $x$  и заменяя вторую производную по  $x$  от тета-функции  $\vartheta_3$  ее производной по  $t$ , получим

$$\frac{\partial u_i(x, t)}{\partial x} = \sum_{s, j=1}^2 (A_{sj}^i P_{sj} + B_{sj}^i Q_{sj}), \quad (6)$$

где

$$P_{sj} = -\frac{1}{\mu_s l} \int_0^t \frac{\partial}{\partial(t-\tau)} \vartheta_3 \left[ \frac{x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] \varphi_j(\tau) d\tau + \\ + \frac{1}{\mu_s l} \int_0^t \frac{\partial}{\partial(t-\tau)} \vartheta_3 \left[ \frac{l-x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] \psi_j(\tau) d\tau, \quad (7)$$

$$Q_{sj} = \frac{1}{2l} \int_0^l \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \vartheta_3 \left[ \frac{x-\xi}{2l}, \frac{\mu_s t}{l^2} \right] - \vartheta_3 \left[ \frac{x+\xi}{2l}, \frac{\mu_s t}{l^2} \right] \right\} f_j(\xi) d\xi.$$

Принимая во внимание указанное выше представление функции  $\vartheta_3$ , нетрудно заметить, что производная  $\frac{\partial}{\partial(t-\tau)} \vartheta_3$ , существующая при всех  $x \neq 0$  в первом и при всех  $x \neq l$  во втором из интегралов правой части равенства (7), стремится к бесконечности, как  $t^{-1/2}$  при  $t \rightarrow 0$ , если  $t \rightarrow \tau$  при  $x = 0$  в первом и при  $x = l$  во втором из упомянутых интегралов.

Чтобы избавиться от этого затруднения, заменим условия (3) другими, которые получаются из (3) путем интегрирования по  $t$ . Интегрируя (6) по  $t$ , найдем

$$\int_0^t \frac{\partial u_i(x, \tau)}{\partial x} d\tau = \sum_{s, j=1}^2 (A_{sj}^i P_{sj}^* + B_{sj}^i Q_{sj}^*), \quad (8)$$

где

$$P_{sj}^* = \int_0^t P_{sj}(x, \tau) d\tau, \quad Q_{sj}^* = \int_0^t Q_{sj}(x, \tau) d\tau.$$

Интегрируя (7) по  $t$  и меняя порядок интегрирования посредством формулы Дирихле, получим



$$P_{sj}^*(x, T) = -\frac{1}{\mu_s l} \int_0^T \varphi_j(\tau) d\tau \int_{\tau}^T \frac{\partial}{\partial(t-\tau)} \vartheta_3 \left[ \frac{x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] dt + \\ + \frac{1}{\mu_s l} \int_0^T \psi_j(\tau) d\tau \int_{\tau}^T \frac{\partial}{\partial(t-\tau)} \vartheta_3 \left[ \frac{l-x}{2l}, \frac{\mu_s(t-\tau)}{l^2} \right] dt.$$

Отсюда следует, что при всех  $0 < x < l$  имеем

$$P_{sj}^*(x, T) = -\frac{1}{\mu_s l} \int_0^T \varphi_j(\tau) \vartheta_3 \left[ \frac{x}{2l}, \frac{\mu_s(T-\tau)}{l^2} \right] d\tau + \\ + \frac{1}{\mu_s l} \int_0^T \psi_j(\tau) \vartheta_3 \left[ \frac{l-x}{2l}, \frac{\mu_s(T-\tau)}{l^2} \right] d\tau. \quad (9)$$

Путем непосредственных вычислений, как это сделано в (2), можно показать, что формула (9) справедлива при  $x = 0$ ,  $x = l$ . Нахождение выражений (8) при этих значениях  $x$  и подстановка их в уравнения, полученные после интегрирования (3) по  $t$ , приводит к системе интегральных уравнений Вольterra первого рода

$$\sum_{\beta=1}^4 \int_0^t K_{\alpha\beta}(t, \tau) \varphi_{\beta}(\tau) d\tau = g_{\alpha}(t) \quad (\alpha = 1, 2, 3, 4), \quad (10)$$

где  $\varphi_3 = \psi_1$ ,  $\varphi_4 = \psi_2$ . Функции  $K_{\alpha\beta}(t, \tau)$  и  $g_{\alpha}(t)$  имеют вид, позволяющий свести систему (10) к системе обобщенных интегральных уравнений Абеля (3), которая может быть легко приведена к системе интегральных уравнений Вольterra второго рода

$$\varphi_{\alpha}(t) + \sum_{\beta=1}^4 \int_0^t \theta_{\alpha\beta}(t, \tau) \varphi_{\beta}(\tau) d\tau = \omega_{\alpha}(t) \quad (\alpha = 1, 2, 3, 4), \quad (11)$$

где  $\theta_{\alpha\beta}(t, \tau)$  и  $\omega_{\alpha}(t)$  — непрерывные функции переменных  $t$  и  $\tau$ . Решение поставленной задачи получим после определения известным способом (4) функций  $\varphi_{\alpha}(t)$  из системы уравнений (11) и подстановки их в равенства (5).

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
2 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Лыков, Тепло и массообмен в процессах сушки, М.—Л., 1956. <sup>2</sup> А. Давидов, Годишник на Софийск. унив., 43, 113 (1946—1947). <sup>3</sup> Э. Гурса, Курс математического анализа, 3, ч. 2, М.—Л., 1934. <sup>4</sup> Г. Мюнтц, Интегральные уравнения, Л.—М., 1934.

М. Л. РАСУЛОВ

# ФОРМУЛА РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФУНКЦИИ В РЯД ПО ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМ ФУНКЦИЯМ ОДНОГО КЛАССА ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ С ПАРАМЕТРОМ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 20 XI 1957)

В этой заметке дается формула разложения произвольной функции и.  $L_2$  в ряд по фундаментальным функциям одного класса граничных задач с параметром для линейных дифференциальных уравнений с частными производными (см. формулу (12)). Рассматриваемый класс задач характеризуется тем, что в нем переменные частично разделяются и для граничных задач полученных частичным разделением переменных, справедлива формула разложения типа (12).

Формула (12) обобщает известную формулу Я. Д. Тамаркина для обыкновенных линейных дифференциальных уравнения <sup>(1)</sup> на случай рассматриваемого класса граничных задач для уравнений с частными производными. На основании этой формулы методом работы <sup>(2)</sup> можно показать также, что достаточно гладкое решение соответствующей смешанной задачи представляется в виде интегрального вычета. Смешанные задачи такого сорта для которых спектральные задачи не соответствуют самосопряженным операторам, встречаются, например, в подземной гидромеханике, в теории теплопроводности.

Пусть имеем уравнение

$$\mathcal{L}_1\left(\tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}, \lambda\right)v + a(\tilde{x})\mathcal{L}_2\left(\tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}\right)v = f(x), \quad (1)$$

рассматриваемое в ограниченной области  $D$  точек  $x = (x_1, \dots, x_n)$  евклидова пространства, являющейся декартовым произведением областей  $D_1, D_2$ , описываемых, соответственно, точками  $\tilde{x} = (x_1, \dots, x_s)$ ,  $\tilde{x} = (x_{s+1}, \dots, x_n)$ , где  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2$  — линейные дифференциальные операторы соответственно по  $\tilde{x}$  и  $\tilde{x}$ , причем  $\mathcal{L}_1$  имеет вид:

$$\mathcal{L}_1\left(\tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}, \lambda\right) = \sum_{k \leq q-1}^{mk+l \leq p} \lambda^{mk} A_{k l_1 \dots l_s}(\tilde{x}) \frac{\partial^l}{\partial x_1^{l_1} \dots \partial x_s^{l_s}} - \lambda^p;$$

$m, q$  — натуральные числа такие, что  $p = mq$ . Границу области  $D_i$  обозначим через  $\Gamma_i$  ( $i = 1, 2$ ).

Рассмотрим теперь граничную задачу нахождения решения  $v(x, f, \lambda)$  уравнения (1) при граничных условиях

$$\lim_{\tilde{x} \rightarrow \tilde{y}} \sum_{k=0}^q \lambda^{mk} B_k \left( \tilde{y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right) v(x) = 0, \quad \tilde{y} \in \Gamma_1; \quad (2)$$

$$\lim_{\tilde{x} \rightarrow \tilde{y}} C \left( \tilde{y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right) v(x) = 0, \quad \tilde{y} \in \Gamma_2, \quad (3)$$

где  $B_k \left( \tilde{y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right)$ ,  $C \left( \tilde{y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right)$  — линейные дифференциальные операторы, соответственно, по  $\tilde{x}$  и  $\tilde{\bar{x}}$ , коэффициенты которых зависят от  $\tilde{y} \in \Gamma_1$  и  $\tilde{\bar{y}} \in \Gamma_2$ .

Пусть выполняются условия:

1. Задача (1) — (3) имеет единственное решение  $v(x, f, \lambda)$  аналитическое по  $\lambda$  при всяком  $f \in L_2(D)$  и комплексном  $\lambda$ , за исключением счетного множества значений, являющихся полюсами этого решения.

2. Граничная задача нахождения решения уравнения

$$\mathcal{L}_2 \left( \tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right) z - \mu z = \varphi(\tilde{x}) \quad (4)$$

при граничном условии (3) имеет единственное решение  $z(\tilde{x}, \varphi, \mu)$ , аналитическое по  $\mu$  при всяком  $\varphi \in L_2(D_2)$  и комплексном  $\mu$ , за исключением счетного множества значений  $\mu_\nu (\nu = 1, 2, \dots)$ , являющихся полюсами этого решения, и если  $G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu)$  — функция Грина этой задачи, то функция  $\varphi(\tilde{x})$  может быть разложена в ряд по формуле\*

$$\varphi(\tilde{x}) = -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{\nu} \int_{c_\nu} d\mu \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) \varphi(\tilde{\xi}) d\tilde{\xi}, \quad (5)$$

где  $c_\nu$  — простой замкнутый контур  $\lambda$ -плоскости, окружающий только один полюс  $\mu_\nu$  функции  $G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu)$ , а сумма по  $\nu$  распространена на все полюсы этой функции.

3. Задача нахождения решения  $w$  уравнения

$$\mathcal{L}_1 \left( \tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}} \right) w + a(\tilde{x}) \mu_\nu w = f(\tilde{x}) \quad (6)$$

при условии (2) для  $f(\tilde{x}) \in L_2(D_1)$  имеет единственное решение  $w(x, f, \mu_\nu, \lambda)$ , аналитическое по  $\lambda$  при всяком комплексном  $\lambda$ , за исключением счетного множества значений  $\lambda_{\nu k} (k = 1, 2, \dots)$ , соответствующих полюсу  $\mu_\nu (\nu = 1, 2, \dots)$  функции  $G_2$  и являющихся полюсами этого решения  $w(x, f, \mu_\nu, \lambda)$ . Далее, если  $G_1(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_\nu, \lambda)$  — функция Грина этой задачи, то  $f(\tilde{x})$  может быть разложена в ряд по формуле

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_k \int_{d_{\nu k}} \lambda^{m(s+1)-1} d\lambda \int_{D_1} G_1(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_\nu, \lambda) f(\tilde{\xi}) d\tilde{\xi} = \\ & = \begin{cases} 0 & \text{при } s < q-1, \\ f(\tilde{x}) & \text{при } s = q-1, \end{cases} \quad (\nu = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (7)$$

где  $d_{\nu k}$  — простой замкнутый контур  $\lambda$ -плоскости, окружающий только один полюс  $\lambda_{\nu k}$  функции  $G_1$ , и сумма по  $k$  распространена на все полюсы этой функции.

\* Для конкретности сходимости встречающихся здесь рядов будем понимать в смысле  $L_2$ .



**Теорема 1.** При условиях 1—3, если все полюсы  $\mu_\nu$  ( $\nu = 1, 2, \dots$ ) функции  $G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu)$  простые и если при некотором  $\lambda$  и  $f \in L_2(D)$  задача (1) — (3) имеет достаточно гладкое решение  $v(x, f, \lambda)$ , то оно представимо формулой

$$v(x, f, \lambda) = -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_{c_\nu} d\mu \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) \int_{D_1} G_1(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_\nu, \lambda) f(\xi) d\xi, \quad (8)$$

и  $\lambda \neq \lambda_{\nu k}$ .

**Доказательство.** Пусть  $F \in L_2(D_2)$ . Введем обозначение

$$G_{\nu j}(F) \equiv F_{\nu j}(x) = -\frac{1}{2\pi V-1} \int_{c_\nu} \mu^j d\mu \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) F(\tilde{\xi}) d\tilde{\xi}.$$

Пусть  $v(x, f, \lambda)$  — решение задачи (1) — (3). Применением оператора  $G_{\nu 0}$  к обеим частям (1), (2) придем к тождествам

$$\mathcal{L}_1\left(\tilde{x}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}, \lambda\right) v_{\nu 0} + a(\tilde{x}) v_{\nu 1} \equiv f_{\nu 0}(x), \quad (9)$$

$$\lim_{\tilde{x} \rightarrow \tilde{y}} \sum_{k=0}^q \lambda^{mk} B_k\left(\tilde{y}, \frac{\partial}{\partial \tilde{x}}\right) v_{\nu 0} \equiv 0, \quad \tilde{y} \in \Gamma_1. \quad (10)$$

В силу того, что все полюсы  $\mu_\nu$  простые, имеем  $v_{\nu 1} = \mu_\nu v_{\nu 0}$ . Следовательно, из тождеств (9) — (10) заключаем, что  $\lambda \neq \lambda_{\nu k}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) и

$$v_{\nu 0}(x, f, \lambda) = -\frac{1}{2\pi V-1} \int_{c_\nu} d\mu \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) \int_{D_1} G_1(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_\nu, \lambda) f(\xi) d\xi. \quad (11)$$

Согласно условию (5) из (11) следует утверждение теоремы. Из теоремы 1 следует, что числа  $\lambda_{\nu k}$  ( $\nu, k = 1, 2, \dots$ ) исчерпывают все полюсы функции  $v(x, f, \lambda)$ .

Теперь легко доказывается следующая теорема.

**Теорема 2.** При условиях теоремы 1 для всякой функции  $f \in L_2(D)$  имеет место формула

$$-\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{d_{ij}} \lambda^{m(s+1)-1} v(x, \lambda) d\lambda = \begin{cases} 0 & \text{при } s < q-1, \\ f(x) & \text{при } s = q-1. \end{cases} \quad (12)$$

**Доказательство.** Согласно теореме 1 имеем

$$\begin{aligned} & \int_{d_{ij}} \lambda^{m(s+1)-1} v(x, f, \lambda) d\lambda = \\ &= -\frac{1}{2\pi V-1} \int_{d_{ij}} \lambda^{m(s+1)-1} d\lambda \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) d\tilde{\xi} \int_{D_1} G_1(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_i, \lambda) f(\xi) d\xi, \end{aligned}$$

откуда получаем

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{d_{ij}} \lambda^{m(s+1)-1} v(x, f, \lambda) d\lambda = \\ &= -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{i=1}^{\infty} \int_{c_i} d\mu \int_{D_2} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu) d\tilde{\xi} \times \end{aligned}$$

$$\times \left\{ -\frac{1}{2\pi V-1} \sum_{j=1}^{\infty} \int_{d_{ij}} \lambda^{m(s+1)-1} d\lambda \int_{D_1} G_2(\tilde{x}, \tilde{\xi}, \mu_i, \lambda) \cdot f(\xi) d\tilde{\xi} \right\}. \quad (13)$$

Согласно условию 3 (см. формулу (7)) выражение в фигурных скобках правой части (13) равно нулю при  $s < q-1$ ,  $f(\tilde{x}, \tilde{\xi})$  при  $s = q-1$ . Следовательно, из (13), согласно условию 2 (см. формулу (5)), следует справедливость формулы (12).

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
18 XI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. T a m a r k i n, Math. Zs., 27 (1928). <sup>2</sup> М. Л. Р а с у л о в, Матем. сборн., 80 (72), в. 3 (1952).

С. Н. СЛУГИН

# ВИДОИЗМЕНЕНИЕ АБСТРАКТНОГО АНАЛОГА МЕТОДА ЧАПЛЫГИНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 I 1958)

1. В работах <sup>(1, 2)</sup> для приближенного решения операторных уравнений в полуупорядоченных пространствах <sup>(3)</sup> предложен аналог (назовем его абстрактным) метода Чаплыгина <sup>(4)</sup>. Но фактическое выполнение указанных алгоритмов может привести к громоздким выражениям, затрудняющим дальнейшие выкладки. В настоящей работе указывается один из путей построения упрощенных алгоритмов, дающих приближения в чаплыгинском смысле.

2. Здесь используются понятия и предложения, приведенные <sup>(3)</sup>. Оператор  $P$  переводит  $X$  в  $Y$ ;  $X$  и  $Y$  —  $K$ -пространства. Оператор  $\Gamma$  назовем положительно-обратимым, если он имеет обратный  $\Gamma^{-1} > 0$ . Операторы  $\Gamma$  и  $\Lambda$  назовем, соответственно, мажорантой и минорантой на  $[a, b]$  приращения  $\Delta P$ , если  $\Gamma(\Delta x) \geq P(x + \Delta x) - P(x) \geq \Lambda(\Delta x)$ , где  $[x, x + \Delta x] \subseteq [a, b]$ . Если операторы  $H_1$  и  $H_2$  определены для  $x < 0$ , то  $H_1 \geq H_2$  будет означать, что  $H_1(x) \geq H_2(x)$  при всех  $x < 0$ ;  $n$ -ю итерацию оператора  $V$  обозначим  $V^n$ , тождественный оператор обозначим  $I$ .

Теорема 1. 1) Пусть на каждом  $[a, b] \subseteq [x_0, \bar{x}_0]$  существуют аддитивные положительно-обратимые мажоранты  $\Gamma(a, b)$  приращения  $\Delta P$ , причем  $\Gamma(a, b) \leq \Gamma(\underline{x}_0, \bar{x}_0) = \Gamma_0$ , операторы  $\Gamma_0^{-1}$  и  $P$  монотонно-непрерывны и  $P(\underline{x}_0) \leq 0 \leq P(\bar{x}_0)$ . Тогда алгоритм

$$\underline{x}_{n+1} = \underline{x}_n - \Gamma_n^{-1}(\underline{z}_n), \quad \bar{x}_{n+1} = \bar{x}_n - \Gamma_n^{-1}(\bar{z}_n) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

( $\underline{z}_n$  — произвольные элементы, удовлетворяющие неравенствам  $P(\underline{x}_n) \leq \underline{z}_n \leq 0 \leq \bar{z}_n \leq P(\bar{x}_n)$ ;  $\Gamma(\underline{x}_n, \bar{x}_n) = \Gamma_n$ ) определяет последовательности  $\underline{x}_n$  такие, что

$$\underline{x}_n \leq \underline{x}_{n+1} \leq \underline{x} \leq \bar{x} \leq \bar{x}_{n+1} \leq \bar{x}_n, \quad (1)$$

где  $\underline{x}, \bar{x}$  — наименьшее и наибольшее на  $[\underline{x}_0, \bar{x}_0]$  решения уравнения  $P(x) = 0$ .

2) Если  $\underline{z}_n = H_n P(\underline{x}_n)$ ,  $\bar{z}_n = \bar{H}_n P(\bar{x}_n)$  и 3) если существует монотонно-непрерывный положительный оператор  $H \leq H_n$ ,  $H \leq \bar{H}_n$ , то  $\underline{x}_n \nearrow \underline{x}$ ,  $\bar{x}_n \searrow \bar{x}$ .

Если существует аддитивная положительно-обратимая миноранта  $\Lambda$  приращения  $\Delta P$ , то решение единственно.

Вместо обратимости  $\Lambda$  можно потребовать, чтобы  $(I - \Gamma_0^{-1} \Lambda)^n (\bar{x}_0 - \underline{x}_0) \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ .



Первоначальные приближения можно искать в форме

$$\underline{x}_0 = u - \Lambda^{-1}(z), \quad \bar{x}_0 = v - \Lambda^{-1}(z),$$

где  $u \leq v$  — произвольные элементы пространства  $X$ ;  $z, \bar{z}$  — элементы  $Y$ , удовлетворяющие неравенствам  $\underline{z} \geq |P(u)|$ ,  $\bar{z} \leq -|P(v)|$ .

Приближения  $\underline{x}_0, \bar{x}_0$  можно также искать в виде

$$\underline{x}_0 = L^{-1}(z), \quad \bar{x}_0 = L^{-1}(\bar{z}), \quad \underline{z} \leq \inf(L - P)(x), \quad \sup(L - P)(x) \leq \bar{z},$$

где  $L$  — произвольный оператор, имеющий обратный монотонно-возрастающий (например,  $L^{-1}$  — аддитивный положительный).

Доказать теорему можно, например, на основании теоремы 1<sup>(2)</sup>, в которой при  $\Gamma_n = \bar{\Gamma}_n$  дан алгоритм  $x_{n+1} = x_n - \Gamma_n^{-1}P(x_n)$ . Введение  $z_n$  вместо  $P(x_n)$ , хотя и дает более грубые приближения по сравнению с этим алгоритмом, но позволяет упростить расчеты и тем самым строить лучшие приближения за счет большего числа практически возможных шагов процесса. Выбрать элементы  $z_n$  иногда можно, даже не вычисляя точного значения  $P(x_n)$ , определяя лишь его приближение с точностью, достаточной для данного шага процесса (см. примеры).

**Теорема 2.** При выполнении условия 1) теоремы 1 алгоритм

$$\underline{x}_{n+1} = \underline{x}_n - \underline{z}_n, \quad \bar{x}_{n+1} = \bar{x}_n - \bar{z}_n$$

( $\underline{z}_n$  — произвольные элементы, удовлетворяющие неравенствам  $\Gamma_0^{-1}P(\underline{x}_n) \leq \underline{z}_n \leq 0 \leq \bar{z}_n \leq \Gamma_0^{-1}P(\bar{x}_n)$ ) определяет последовательности (1).

Если  $\underline{z}_n = H_n \Gamma_0^{-1}P(\underline{x}_n)$ ,  $\bar{z}_n = \bar{H}_n \Gamma_0^{-1}P(\bar{x}_n)$  и выполнено условие 2), то  $\underline{x}_n \nearrow x$ ,  $\bar{x}_n \searrow \bar{x}$ .

Достаточные условия единственности прежние.

Элементы  $\underline{x}_0, \bar{x}_0$  могут удовлетворять более слабым условиям:  $\Gamma_0^{-1}P(\underline{x}_0) \leq 0 \leq \Gamma_0^{-1}P(\bar{x}_0)$ . Для доказательства теоремы 2 достаточно в теореме 1 положить все  $\Gamma_n = I$  и вместо  $P$  брать  $\Gamma_0^{-1}P$ .

Процессы теорем можно комбинировать, начав алгоритмом теоремы 1 и продолжив алгоритмом теоремы 2. При этом переходе можно воспользоваться на один шаг формулой  $x_{n+1} = x_n - K(z_n)$ , где произвольный положительный оператор  $K \leq \Gamma_n^{-1}$  более простой, чем  $\Gamma_n^{-1}$ .

3. В работе (5) метод Чаплыгина применен к краевой задаче

$$y'' - f(t, y) = 0, \quad y(a) = \alpha, \quad y(b) = \beta, \quad 0 \leq \partial f / \partial y \leq A.$$

К этим уравнениям можно также применять теоремы 1 и 2, причем условие  $\partial f / \partial y \geq 0$  можно заменить условием  $\partial f / \partial y \geq -B$  ( $B \geq 0$ , верхняя граница указывается).

Положим  $P(y) = f(t, y) - y''$ ,  $a \leq t \leq b$ ,  $\Gamma_0(\Delta y) = A\Delta y - \Delta y''$ ,  $\Lambda(\Delta y) = -B\Delta y - \Delta y''$ ,  $\Delta y(a) = \Delta y(b) = 0$  и функции  $\underline{y}_0, \bar{y}_0$  удовлетворяют данным краевым условиям.

Если  $\Gamma_0(\Delta y) = \varphi(t) \geq 0$ , то  $\Delta y = \Gamma_0^{-1}(\varphi) = - \int_a^b G(t, \tau) \varphi(\tau) d\tau \geq 0$ , так

как функция Грина  $G(t, \tau) \leq 0$  в данном случае. Так же устанавливается положительность  $\Lambda^{-1}$  в случае, если  $B \leq \pi^2 / (b - a)^2$ .

**Пример.**  $y^2 + 2 - y'' = 0$ ,  $y(0) = y(1) = 0$ . Полагая  $y_0 = 2(t^2 - t)$ ,  $\bar{y}_0 \equiv 0$ , найдем  $A = 0$ ,  $B = 1$ . Алгоритм теоремы 1 здесь принимает вид

( $\Gamma_n = \Gamma_0$ ):  $y_{n+1} = y_n + (t-1) \int_0^1 \tau z_n d\tau + t \int_t^1 (\tau-1) z_n d\tau$ . Полагая  $\underline{z}_0 = -7/4$ ,  $\bar{z}_0 = P(\bar{y}_0)$ ,  $z_1 = P(y_1)$ , устанавливаем, что  $\bar{y}_1 - \underline{y}_1 \leq 1/32$  и  $\underline{y}_2 = t^2 - t - 1/64 J(t)$ ,  $\bar{y}_2 = t^2 - t - J(t)$ ,  $J(t) = 1/60 t(1 - 5t^3 + 6t^5 - 2t^6)$ ,  $\bar{y}_2 - \underline{y}_2 < 0,01$ . Вместо  $\Gamma_0^{-1}(z_2)$  можно взять  $K(z_2) = (1-t) \int_0^t \tau z_2 d\tau$  и перейти к процессу теоремы 2.

$$\begin{aligned} 4. \quad f_1 &\equiv 2t_1^2 - 2t_1t_3 + t_3^2 + 4t_1 - 2 = 0, \\ f_2 &\equiv t_1^2 + t_2^2 - 2t_1 + 8t_2 + 1 = 0, \\ f_3 &\equiv t_2^2 + t_3^2 - 2t_2 + 10t_3 + 2 = 0. \end{aligned}$$

Положим  $x_0 = (0, -1, -1)$ ,  $\bar{x}_0 = (1, 1, 0)$ . В качестве  $\Gamma_0$  и  $\Lambda$  примем (6) линейные преобразования с матрицами  $\|a_{ik}\|$ ,  $\|b_{ik}\|$ , где  $a_{ik} = \max \partial f_i / \partial t_k$ ,  $b_{ik} = \min \partial f_i / \partial t_k$  в указанном параллелепипеде  $[\underline{x}_0, \bar{x}_0]$ . Вычисляем  $\Gamma_0^{-1}P(x_n)$  при  $n=0, 1, 2$  с точностью до десятых, при  $n=3, \dots, 7$  — до сотых, при  $n=8$  — до тысячных. Несложные расчеты приводят к результату  $\underline{x}_9 = (0,369; -0,054; -0,218)$ ,  $\bar{x}_9 = (0,383; -0,045; -0,212)$ .

5. В заключение продемонстрируем применение теорем 1 и 2 на уравнении с запаздыванием

$$y'(t) - 1/2 y^3(t/2) - 1 = 0, \quad y(0) = 0, \quad 0 \leq t \leq 1.$$

Полагая  $\underline{y}_0 \equiv 0$ ,  $\bar{y}_0 = 2t$ , установим, что  $\Gamma_0 = I$ ,  $\Lambda^{-1} > 0$  в пространстве производных  $y'(t)$  (2). Положим  $z_0 = P(y_0)$  и затем, оценивая высшие степени  $t$ , находим  $P(\bar{y}_1) = \frac{1}{2}t^3 - \frac{t^2}{16} \left(1 + \frac{t^3}{64}\right)^3 = \frac{7}{16}t^3 - \frac{3t^6}{2^{10}} - \dots \geq \frac{7}{16}t^3 - \frac{t^6}{2^8} = \bar{z}_1$ ,  $z_1 = P(\underline{y}_1)$ . Вычисляя подобным образом  $P(y_2)$  с точностью до  $t^6$  и  $P(y_3)$  — до  $t^9$ , получим по формуле  $y'_{n+1} = y'_n - P(y_n)$   $\underline{y}_4 = t + \frac{t^4}{64} + \frac{3t^7}{7 \cdot 2^{13}} + \frac{9t^{10}}{35 \cdot 2^{24}}$ ,  $\bar{y}_4 = \underline{y}_4 + \frac{t^{10}}{5 \cdot 2^{24}}$ . Процесс легко продолжается.

6. Для алгоритма теоремы 1 справедлива оценка быстроты сходимости (если  $H$  аддитивен):

$$|\bar{x}_n - \underline{x}_n| \leq (I - \Gamma_0^{-1}H\Lambda)^n (\bar{x}_0 - \underline{x}_0).$$

После подстановки  $H\Gamma_0^{-1}$  вместо  $\Gamma_0^{-1}H$  получаем оценку для алгоритма теоремы 2.

Если непрерывен лишь сложный оператор  $\Gamma_0^{-1}P$  (2), то для сходимости алгоритма теоремы 1 достаточно вместо непрерывности  $H$  потребовать аддитивность и обратимость  $H$  и монотонную непрерывность оператора  $\Gamma_0^{-1}HP$ .

Практически лучшим критерием сходимости к решению остается, как и во всяком методе чаплыгинского типа, непосредственная оценка разности  $\underline{x}_n - \bar{x}_n$  (если решение единственно).

Комсомольский на-Амуре государственный педагогический институт

Поступило  
1 IV 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Балухев, ДАН, 83, № 6, 781 (1952). <sup>2</sup> С. Н. Слугин, ДАН, 103, № 4, 565 (1955). <sup>3</sup> Л. В. Канторович, Б. З. Вулих, А. Г. Пинскер, Функциональный анализ в полуупорядоченных пространствах, М.—Л., 1950. <sup>4</sup> С. А. Чаплыгин, Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, М.—Л., 1950. <sup>5</sup> Б. Н. Бабкин, Прикл. матем. и мех., 18, в. 2, 239 (1954). <sup>6</sup> С. Н. Слугин, ДАН, 110, № 5, 739 (1956).

Э. Э. ТАММЕ

## О НЕЯВНЫХ ОПЕРАТОРАХ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 11 I 1958)

В настоящей заметке рассматривается область сходимости степенного ряда неявного оператора, даются оценки для остаточного члена этого ряда и указываются возможности применения полученных результатов к приближенному решению функциональных уравнений.

Пусть  $X, Y$  и  $Z$  — банаховы пространства, а  $F(x, y)$  — оператор из прямой суммы  $X \dot{+} Y$  в  $Z$ . Рассматривая  $X \dot{+} Y$  как новое банахово пространство, можно пользоваться понятием аналитичности оператора  $F(x, y)$ , данного в работе <sup>(1)</sup>. Нетрудно показать, что аналитичность в смысле <sup>(1)</sup> оператора  $F(x, y)$  в точке  $(x_0, y_0) \in X \dot{+} Y$  равносильна существованию в этой точке частных производных всех порядков <sup>(2, 3)</sup> и представимости оператора  $F(x, y)$  в некоторой окрестности точки  $(x_0, y_0)$  сходящимся рядом

$$F(x, y) = \sum_{i, k=0}^{\infty} \frac{1}{i! k!} F_{x^i y^k}(x_0, y_0) (y - y_0)^k (x - x_0)^i.$$

Положим, что:

1°.  $F(x_0, y_0) = 0$ .

2°. Существует непрерывный оператор  $\Gamma_0 = [F_x(x_0, y_0)]^{-1}$ .

3°.  $F(x, y)$  аналитичен к точке  $(x_0, y_0)$ .

Тогда при произвольном фиксированном  $y' \in Y$  существуют такие неотрицательные постоянные  $\eta, a$  и  $a_{ik}$ , что

$$\begin{aligned} \|\Gamma_0 F_y(x_0, y_0)(y' - y_0)\| &\leq a\eta, \\ \|\Gamma_0 F_{x^i y^k}(x_0, y_0)(y' - y_0)^k\| &\leq a_{ik} \eta^k \quad (i, k = 0, 1, \dots, i+k \geq 2) \end{aligned} \quad (1)$$

и степенной ряд

$$g(\alpha, \beta) = a\beta + \sum_{\substack{i, k=0 \\ i+k \geq 2}}^{\infty} \frac{1}{i! k!} a_{ik} \alpha^i \beta^k$$

сходится в некоторой окрестности точки  $(0, 0)$ . На основании теоремы о неявных функциях уравнение  $\alpha = g(\alpha, \beta)$  определяет аналитическую функцию

$$\alpha = \varphi(\beta) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \varphi^{(k)}(0) \beta^k, \quad (2)$$

которая удовлетворяет условию  $\varphi(0) = 0$ .

Теорема 1. Если выполнены условия 1°—3°, то в окрестности точки  $y_0$  существует аналитический оператор  $x = \Phi(y)$ , определенный уравнением

$$F(x, y) = 0 \quad (3)$$



и условием  $\Phi(y_0) = x_0$ , причем

$$\|\Phi^{(k)}(y_0)(y' - y_0)^k\| \leq \varphi^{(k)}(0) \eta^k \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Доказательство этой теоремы можно провести аналогично доказательству теоремы 1 в заметке (4).

О сходимости степенного ряда неявного оператора

$$\Phi(y') = x_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \Phi^{(k)}(y_0)(y' - y_0)^k \quad (4)$$

можно доказать следующую теорему.

**Теорема 2.** Пусть выполнены условия 1° и 2°, степенной ряд (2) сходится при  $\beta = \eta$  и  $F(x, y)$  аналитичен на множестве

$$\|x - x_0\| \leq \varphi(\eta), \quad y = y_0 + t(y' - y_0) \quad (0 \leq t \leq 1). \quad (5)$$

Тогда уравнение (3) при фиксированном  $y = y'$  имеет в сфере (5) решение  $x'$ , к которому степенной ряд (4) сходится со скоростью

$$\|x' - x_n\| \leq \varphi(\eta) - \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \varphi^{(k)}(0) \eta^k \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (6)$$

где

$$x_n = x_0 + \sum_{k=1}^n \frac{1}{k!} \Phi^{(k)}(y_0)(y' - y_0)^k.$$

Доказательство этой теоремы основывается на теореме 1 и аналогично доказательству теоремы 2 в (4).

**Примечание 1.** Если условия теоремы 2 усилить, требуя аналитичность функции  $\varphi(\beta)$  при  $\beta = \eta$ , то можно доказать, что уравнение (3) при  $y = y'$  не имеет в сфере (5) других решений, кроме  $x'$ .

**Примечание 2.** Для всех операторов, удовлетворяющих условиям 2° и 3°, в оценках (1) можно выбрать

$$a_{ik} = (i + k)! h b^{i+k-2} c^k.$$

В таком случае

$$\varphi(\beta) = \frac{1}{2(b+h)} [1 + (a-c)b\beta - 2hc\beta - \sqrt{[1 - (a+c)b\beta]^2 - 4h(a+c)\beta}],$$

$$\varphi'(0) = a,$$

$$\frac{1}{k!} \varphi^{(k)}(0) = \sum_{i=0}^{k-2} \frac{1}{i+1} \binom{k-2}{i} \binom{k+i}{i} b^{k-i-2} h^{i+1} (a+c)^i \quad (k = 2, 3, \dots),$$

причем ряд (2) сходится при  $\beta = \eta$ , когда

$$(a+c)b\eta + 2\sqrt{h(a+c)\eta} \leq 1.$$

Если  $m = 2(2h+b)(a+c) < 1$ , то из (6) следует более простая оценка

$$\|x' - x_n\| < \frac{h(a+c)^2 \eta^2}{1-m} \frac{m^{n-1}}{n} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Таким образом, теорема 2 приобретает вид, частным случаем которого (при  $F(x, y) = P(x) - y$ ) является теорема 2 из (4) в несколько улучшенном виде.

Методом разложения в ряд неявного оператора можно истолковать также метод возмущения (см., например, (5)). Поэтому теорема 2 дает

условия для сходимости метода возмущения. Покажем, какие результаты можно получить в одном сравнительно простом случае.

Пусть  $A, B$  и  $y$  — линейные операторы из пространства  $X$  в  $Z$ ;  $D_A, D_B$  и  $D_y$  — их области определения и  $A^*, B^*$  — операторы, сопряженные с  $A$  и  $B$ .

Предположим, что:

а)  $D_A$  плотно в  $X$ ,  $D_B \supset D_A$  и  $D_y \supset D_A$ ;

б)  $\lambda_0$  — собственное значение уравнения  $Ax = \lambda Bx$ , а  $\bar{\lambda}_0$  — уравнения  $A^*z^* = \lambda B^*z^*$ , причем соответствующие собственные элементы  $x_0$  и  $z_0^*$  нормированы условием  $z_0^* B x_0 = 1$ ;

в) оператор  $A - \lambda B$ , рассматриваемый на  $X_{B^*z_0^*} \cap D_A$ , имеет ограниченный обратный  $R$ , определенный на  $Z_{z_0^*}^*$ ;

г) справедливы оценки  $\|z_0^* y\| \leq p$ ,  $|z_0^* y x_0| \leq p_0$ ,  $\|Ry\| \leq q$ ,  $\|Ry x_0\| \leq q_0$ ,  $\|RB\| \leq r$ .

При этих условиях разыскание собственного значения  $\lambda'$  уравнения

$$(A + y)x = \lambda Bx \quad (7)$$

с собственным элементом  $x'$ , нормированным условием

$$z_0^* B x' = 1, \quad (8)$$

равносильно решению уравнения

$$F(x, y) = x - x_0 - (z_0^* y x) R B x + R y x = 0, \quad (9)$$

где оператор  $R$  распространен равенством  $R B x_0 = 0$  на все  $Z$ . При этом  $\lambda' = \lambda_0 + z_0^* y x'$ .

В рассматриваемом случае

$$\varphi(\eta) = \frac{1}{2pr} [1 - p_0 r - q - \sqrt{(1 - p_0 r - q)^2 - 4pq_0 r}],$$

$$\frac{1}{k!} \varphi^{(k)}(0) \eta^k = q_0 \sum_{i=0}^{\left[\frac{k-1}{2}\right]} \frac{1}{i+1} \binom{2i}{i} \binom{k-1}{2i} (p_0 r + q)^{k-2i-1} (pq_0 r)^i \quad (k = 1, 2, \dots),$$

и из теоремы 2 следует теорема 3.

**Теорема 3.** Если выполнены условия а) — г) и  $p_0 r + q + 2\sqrt{pq_0 r} \leq 1$ , то уравнение (7) имеет собственное значение  $|\lambda' - \lambda_0| \leq p\varphi(\eta) + p_0$ , которому соответствует нормированный условием (8) собственный элемент  $x'$ , находящийся в сфере (5). Разложение оператора  $x = \Phi(y)$  (определенного уравнением (9)) в степенной ряд в точке  $y_0 = 0$  сходится к  $x'$  со скоростью (6), и последовательность  $\lambda_n = \lambda_0 + z_0^* y x_{n-1}$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) — к  $\lambda'$  со скоростью

$$|\lambda' - \lambda_n| \leq p \left[ \varphi(\eta) - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{1}{k!} \varphi^{(k)}(0) \eta^k \right] \quad (n = 1, 2, \dots).$$

В численных примерах эта теорема оказалась более точной, чем соответствующие теоремы из работ (5, 6).

Тартуский государственный  
университет

Поступило  
9 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. К. Гавурин, Уч. зап. ЛГУ, 19 (№ 137), 59 (1950). <sup>2</sup> Т. Н. Hildebrandt, L. M. Graves, Trans. Am. Math. Soc., 29, 127 (1927). <sup>3</sup> Л. А. Люстерник, В. И. Соболев, Элементы функционального анализа, 1951. <sup>4</sup> Э. Э. Тамме, ДАН, 103, № 5, 769 (1955). <sup>5</sup> P. Rosenbloom, Arch. Math., 6, 89 (1955). <sup>6</sup> М. К. Гавурин, ДАН, 96, № 6, 1093 (1954).

\*  $X_{B^*z_0^*}$  и  $Z_{z_0^*}^*$  — подпространства пространств  $X$  и  $Z$ , удовлетворяющие соответственно условиям  $B^*z_0^*x = 0$  и  $z_0^*z = 0$ .

И. Т. ТОДОРОВ и Д. ЗИДАРОВ

О ЕДИНСТВЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМЫ ПРИТЯГИВАЮЩЕГО  
ТЕЛА ПО ЗНАЧЕНИЯМ ЕГО ВНЕШНЕГО ПОТЕНЦИАЛА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 I 1958)

П. С. Новиков <sup>(1)</sup> доказал единственность решения обратной задачи теории потенциала в классе звездных относительно одной и той же точки тел с одинаковой постоянной плотностью. Л. Н. Сретенский <sup>(2)</sup>, используя метод П. С. Новикова (упрощенный в одном пункте), доказал аналогичную теорему для тел, обладающих параллельными средними плоскостями, если центр тяжести каждого из этих тел находится внутри своего тела. Ю. А. Шашкин <sup>(3)</sup> установил теоремы единственности в случае логарифмического потенциала для тел с произвольной положительной плотностью масс.

В настоящей заметке, используя метод П. С. Новикова — Л. Н. Сретенского, мы докажем единственность притягивающих тел с одной и той же постоянной плотностью при более общих предположениях относительно формы тел, чем сделанные в <sup>(1, 2)</sup>. Покажем при этом, что в обобщенных формулировках обеих теорем теорема Л. Н. Сретенского является предельным случаем для теоремы П. С. Новикова.

Пусть тела  $T_1$  и  $T_2$  с постоянной одинаковой плотностью занимают ограниченные открытые множества в трехмерном пространстве с поверхностями соответственно  $S_1$  и  $S_2$ . Через  $S_\alpha^i$  ( $\alpha = 1, 2$ ) обозначим часть поверхности  $S_\alpha$ , внутренней для  $\overline{T_1 \cup T_2}$ , а через  $S^i$  — сумму множеств  $S_1^i \cup S_2^i$ . Пусть  $S^e$  — контур тела  $\overline{T_1 \cup T_2}$ , а  $S_\alpha^e$  — сечение поверхностей  $S^e \cap S_\alpha$ . Будем пользоваться обычным обозначением для замыкания данной совокупности:  $\overline{T_\alpha} = T_\alpha \cup S_\alpha$ ,  $\overline{T_1 \cup T_2} = T_1 \cup T_2 \cup S^e$ .

Предположим, что поверхности  $S_\alpha$  кусочно-гладкие, так что для областей  $T_\alpha$  имеют место формулы преобразования объемных интегралов в поверхностные. Допустим еще, что каждая из поверхностей  $S_\alpha^e$  имеет положительную меру.

**Теорема 1.** Пусть существует точка  $O$  такая, что если  $R$  — радиус-вектор с началом в  $O$ ,  $(R, \nu)$  — скалярное произведение вектора  $R$  на единичный вектор  $\nu$  внешней нормали к  $S_\alpha$ , а  $dS$  — элемент поверхности  $S_\alpha$ , то имеет место неравенство \*

$$\int_{S^i} |(R, \nu)| dS \leq \int_{S^e} |(R, \nu)| dS. \quad (1)$$

Тогда, если тела  $T_\alpha$  порождают одинаковые потенциалы вне  $\overline{T_1}$  и  $\overline{T_2}$ , то они совпадают.

\* Если тела  $T_\alpha$  соприкасаются извне, то соответствующий интеграл в левой стороне неравенств (1) и (2) нужно взять дважды — по  $S_1^i$  и по  $S_2^i$ .



Теорема 2. Пусть ось  $z$  (с единичным вектором  $\nu_z$ ) прямоугольной системы координат  $x, y, z$  можно выбрать так, чтобы выполнялось условие \*

$$\int_{S^i} |(\nu_z, \nu)| dS \leq \int_{S^e} |(\nu_z, \nu)| dS. \quad (2)$$

Тогда, если тела  $T_\alpha$  порождают одинаковые потенциалы вне  $\overline{T_1 \cup T_2}$ , то они совпадают.

Замечание 1. Пусть  $C$  — произвольная фиксированная точка из области  $T_1 \cup T_2$  и пусть  $R_c$  — длина отрезка  $OC$ . Разделив обе части неравенства (1) на  $R_c$ , получим эквивалентное неравенство

$$\int_{S^i} \left| \left( \frac{\mathbf{R}}{R_c}, \nu \right) \right| dS \leq \int_{S^e} \left| \left( \frac{\mathbf{R}}{R_c}, \nu \right) \right| dS. \quad (3)$$

Устремив точку  $O$  к бесконечности по прямой, параллельной оси  $z$ , путем предельного перехода в (3) получаем (2). Таким образом, теорема 2 является предельным случаем теоремы 1.

Замечание 2. Неравенство (1) выполнено, в частности, если сечение  $\overline{T_1 \cap T_2}$  звездно относительно точки  $O$ , т. е. если поверхность  $S^i$  в полярной системе координат с полюсом в  $O$  задается уравнением  $r = R(\theta, \varphi)$ , где  $R$  — однозначная функция полярных углов. В этом случае  $(\mathbf{R}, \nu) \geq 0$  на  $S^i$  и (1) является следствием неравенства

$$\frac{1}{3} \int_{S^i} (\mathbf{R}, \nu) dS \leq \frac{1}{3} \int_{S^e} (\mathbf{R}, \nu) dS,$$

выражающего то обстоятельство, что объем конуса с вершиной в  $O$  и основанием на  $S^i$  не превосходит объема тела  $T_1 \cup T_2$ .

Неравенство (2) выполнено, в частности, если каждая прямая, параллельная оси  $z$ , пересекает поверхность  $S^i$  в (не больше) двух точках или имеет общий отрезок с  $S^i$ . В этом случае неравенство (2) выражает то обстоятельство, что сумма площадей проекций поверхности  $S^i$  на плоскости  $xy$  не превышает суммы площадей проекций поверхности  $S^e$ .

Нетрудно увидеть, что приведенные специальные примеры далеко не исчерпывают всех случаев, когда неравенства (1) и (2) имеют место.

Замечание 3. Теоремы 1 и 2 сохраняют свою силу и в случае, когда плотность тел  $T_\alpha$  является функцией, соответственно,  $\theta, \varphi$  или  $x, y$ .

Замечание 4. Предположение, что поверхности  $S_\alpha^e$  имеют положительные меры, можно заменить требованием, чтобы в неравенствах (1) и (2) знак равенства не допускался. Если оба требования не выполнены, теорема 1 не справедлива. Это видно на следующем примере: сфера  $0 \leq r \leq 1$  и сферический слой  $1 \leq r \leq \sqrt[3]{2}$  (с одинаковой постоянной плотностью) имеют одинаковый внешний потенциал, хотя и удовлетворяют неравенству (1), которое в этом примере переходит в равенство  $8\pi = 8\pi$ .

Доказательство теоремы 1. Если  $U(x, y, z)$  — гармоническая функция в  $T_1 \cup T_2$  и имеет непрерывные частные производные в  $\overline{T_1 \cup T_2}$ , то простым следствием формулы Грина является равенство (1)

$$\iiint_{T_1} U(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \iiint_{T_2} U(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4)$$

(полюс полярной системы координат выбран в точке  $O$ ).

\* См. сноску к теореме 1.

Пусть функция  $H(r, \theta, \varphi)$  гармоническая и имеет непрерывные частные производные до второго порядка включительно в  $\overline{T_1} \cup \overline{T_2}$ . Применим формулу (4) к функции

$$U(r, \theta, \varphi) = 3H(r, \theta, \varphi) + r \frac{\partial H(r, \theta, \varphi)}{\partial r}.$$

Принимая во внимание, что

$$\left(3H + r \frac{\partial H}{\partial r}\right) r^2 = \frac{\partial}{\partial r} (r^3 H)$$

и

$$\text{sign}(\mathbf{R}, \mathbf{v}) \cdot R^3 \sin \theta d\theta d\varphi = (\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS$$

( $\text{sign } t = 1$  при  $t > 0$ ;  $\text{sign } t = 0$  при  $t = 0$ ;  $\text{sign } t = -1$  при  $t < 0$ ), получим

$$\int_{S_1} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS = \int_{S_2} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS. \quad (5)$$

Представляя  $\overline{T_1} \cup \overline{T_2}$  как сечение последовательностей открытых множеств и решая для этих множеств задачу Дирихле, можно распространить равенство (5) на все кусочно-непрерывные в  $\overline{T_1} \cup \overline{T_2}$  (и гармонические в  $T_1 \cup T_2$ ) функции  $H$ .

Покажем, что решение  $H(\mathbf{R})$  задачи Дирихле для совокупности  $T_1 \cup T_2$  при предельных условиях на  $S^e$ \*

$$H(\mathbf{R}) = \begin{cases} -\text{sign}(\mathbf{R}, \mathbf{v}) & \text{для } \mathbf{R} \in S_1^e, \\ \text{sign}(\mathbf{R}, \mathbf{v}) & \text{для } \mathbf{R} \in S_2^e. \end{cases} \quad (6)$$

не удовлетворяет (5), если тела  $T_1$  и  $T_2$  не совпадают.

Действительно, для функции  $H(\mathbf{R})$ , задаваемой посредством (6), равенство (5) принимает вид

$$\int_{S_1^i} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS - \int_{S_2^i} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS = \int_{S^e} |(\mathbf{R}, \mathbf{v})| dS.$$

С другой стороны, на основании принципа максимума модуля левую сторону последнего равенства можно оценить так:

$$\int_{S_1^i} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS - \int_{S_2^i} H(\mathbf{R})(\mathbf{R}, \mathbf{v}) dS < \int_{S^i} |(\mathbf{R}, \mathbf{v})| dS,$$

что, совместно с неравенством (1), приводит к противоречию. Теорема 1 доказана.

Доказательство теоремы 2 проводится аналогично. Вместо функции  $r \frac{\partial H}{\partial r} + 3H$  используется функция  $\frac{\partial H}{\partial z}$ .

Физический институт  
Болгарской Академии наук

Поступило  
11 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. С. Новиков, ДАН, 18, № 3 (1938). <sup>2</sup> Л. Н. Сретенский, ДАН, 99, № 1 (1954). <sup>3</sup> Ю. А. Шашкин, ДАН, 115, № 1 (1957).

\* Без ограничения общности можно считать, что сечение поверхностей  $S_1^e \cap S_2^e$  имеет меру нуль. В противном случае теорема тривиальна.

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

М. И. РОЗОВСКИЙ

**НАПРЯЖЕНИЯ В СИММЕТРИЧНО НАГРЕТОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ  
ОБОЛОЧКЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОТОРОЙ ЗАВИСЯТ  
ОТ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 13 I 1958)

1. Дана замкнутая сферическая оболочка с внешним и внутренним радиусами  $a_1$  и  $a_2$ , свободная от внешних сил и начальных напряжений, при равномерно распределенной температуре. Пусть, начиная с некоторого момента, температура в оболочке становится неравномерно распределенной, причем предполагается, что температура  $T = T(r, t)$  известна. Тогда в ней возникнут определенной величины напряжения и деформации.

Определим радиальное перемещение  $u(r, t)$  и напряжения, возникающие в упомянутом теле, в случае зависимости коэффициентов Ламе  $\lambda$  и  $\mu$  и характеристик релаксации от температуры, а также с учетом старения материала, т. е. изменяемости  $\lambda$  и  $\mu$  во времени  $t$ .

Обобщая надлежащим образом зависимости Вольтерра <sup>(1)</sup>, запишем компоненты напряжения в сферических координатах

$$\sigma_r = \lambda \theta + 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} - \int_{t_0}^t \left[ \varphi(t, \tau; r) \theta + 2\psi(t, \tau; r) \frac{\partial u}{\partial r} \right] d\tau - \alpha \beta T, \quad (1)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\varphi = \lambda \theta + 2\mu \frac{u}{r} - \int_{t_0}^t \left[ \varphi(t, \tau; r) \theta + 2\psi(t, \tau; r) \frac{u}{r} \right] d\tau - \alpha \beta T,$$

где  $\theta(r, t)$  — объемное расширение;  $\varphi(t, \tau; r)$  и  $\psi(t, \tau; r)$  — ядра релаксации;  $\lambda$ ,  $\mu$  и  $\beta = 3\lambda + 2\mu$ , а также коэффициенты линейного расширения  $\alpha$  зависят от координаты  $r$  и времени  $t$ , поскольку, по предположению, температура оболочки считается известной функцией  $r$  и  $t$ .

Подставляя  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta = \sigma_\varphi$  из (1) в обычное уравнение равновесия, получим исходное интегро-дифференциальное уравнение, которое представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left[ (\lambda + 2\mu) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) \right] - \frac{4}{r} \frac{\partial \mu}{\partial r} u - \frac{\partial}{\partial r} (\alpha \beta T) + \frac{4}{r} \int_{t_0}^t \frac{\partial \psi(t, \tau; r)}{\partial r} u(r, \tau) d\tau = \\ = \int_{t_0}^t \frac{\partial}{\partial r} \left\{ [\varphi_1(t, \tau; r) + 2\psi(t, \tau; r)] \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) \right\} d\tau. \end{aligned} \quad (2)$$

Положим

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u) \right] = z(r, t). \quad (3)$$

Из (3) следует

$$u(r, t) = \frac{1}{3r^2} \int_{a_1}^r (r^3 - \rho^3) z(\rho, t) d\rho + c_1(t)r + r^{-2}c_2(t), \quad (4)$$



где  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные функции времени, которые определяются из условий на границах

$$\left\{ \lambda \left( \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r} \right) + 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} - \alpha \beta T - \right. \\ \left. - \int_{t_0}^t \left[ \varphi(t, \tau; r) \left( \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r} \right) + 2\psi(t, \tau; r) \frac{\partial u}{\partial r} \right] d\tau \right\}_{r=a_k} = 0 \quad (5)$$

( $k = 1, 2$ ) после того, как будет найдено  $z(r, t)$ .

Подставляя (3) и (4) в уравнение (2), получим, после соответствующих преобразований, смешанное двумерное интегральное уравнение

$$z(r, t) + \int_{a_1}^r K_1(t; r, \rho) z(\rho, t) d\rho - \int_{t_0}^t K_2(t, \tau; r) z(r, \tau) d\tau = \\ = \int_{t_0}^t \int_{a_1}^r K_3(t, \tau; r, \rho) z(\rho, \tau) d\rho d\tau + f(r, t, c_1, c_2), \quad (6)$$

где

$$K_1(t; r, \rho) = \frac{1}{\lambda + 2\mu} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (\lambda + 2\mu) - \frac{4(r^3 - \rho^3)}{3r^3} \frac{\partial \mu}{\partial r} \right], \\ K_2(t, \tau; r) = \frac{\varphi(t, \tau; r) + 2\psi(t, \tau; r)}{\lambda + 2\mu}, \\ K_3(t, \tau; r, \rho) = \frac{1}{\lambda + 2\mu} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} [\varphi(t, \tau; r) + 2\psi(t, \tau; r)] - \frac{4(r^3 - \rho^3)}{3r^3} \frac{\partial \psi(t, \tau; r)}{\partial r} \right\}, \\ f(r, t; c_1, c_2) = \frac{1}{\lambda + 2\mu} \left\{ \frac{4}{r} \left( c_1 r + \frac{c_2}{r^2} \right) \frac{\partial \mu}{\partial r} - \frac{4}{r} \int_{t_0}^t \left( c_1 r + \frac{c_2}{r^2} \right) \frac{\partial \psi(t, \tau; r)}{\partial r} d\tau - \right. \\ \left. - 3c_1 \frac{\partial}{\partial r} (\lambda + 2\mu) + 3 \int_{t_0}^t c_1(\tau) \frac{\partial}{\partial r} [\varphi(t, \tau; r) + 2\psi(t, \tau; r)] d\tau \right\}.$$

Определяя  $z$  из уравнения (6) и подставляя затем в (4), после соответствующих преобразований получим формулу для перемещения

$$u = c_1 A_1(t, r) - \int_{t_0}^t [A_2(t, \tau; r) c_1(\tau) - A_3(t, \tau; r) c_2(\tau)] d\tau + c_2 r^{-2}, \quad (7)$$

где

$$A_1(t, r) = r + \frac{1}{3r^2} \int_{a_1}^r \frac{D(t; r, \rho)}{\lambda + 2\mu} \left[ 4 \frac{\partial \mu}{\partial \rho} - 3 \frac{\partial}{\partial \rho} (\lambda + 2\mu) \right] d\rho, \\ D(t; r, \rho) = r^3 - \rho^3 - \int_{\rho}^r (r^3 - \rho_1^3) R_1(t; \rho_1, \rho) d\rho_1, \\ A_2(t, \tau; r) = \frac{1}{3r^2} \int_{a_1}^r \frac{D(t; r, \rho)}{\lambda + 2\mu} \left[ 4 \frac{\partial \psi(t, \tau; r)}{\partial \rho} - 3 \frac{\partial}{\partial \rho} (\varphi(t, \tau; \rho) + 2\psi(t, \tau; \rho)) \right] d\rho, \\ A_3(t, \tau; r) = \frac{4}{3r^2} \int_{a_1}^r \frac{\rho^{-3}}{\lambda + 2\mu} \left[ E(t, \tau; r, \rho) \frac{\partial \mu}{\partial \rho} - \int_{\tau}^t E(t, \tau_1; r, \rho) \frac{\partial \psi(\tau_1, \tau; \rho)}{\partial \rho} d\tau_1 \right] d\rho, \\ E(t, \tau; r, \rho) = (r^3 - \rho^3) R_2(t, \tau; \rho) + \int_{\rho}^r (r^3 - \rho_1^3) R_3(t, \tau; \rho_1, \rho) d\rho_1,$$

$$R_3(t, \tau; r, \rho) = R(t, \tau; r, \rho) + \int_{\tau}^t R_2(t, \tau; r) R(\tau_1, \tau; r, \rho) d\tau_1 - \\ - \int_{\rho}^r R_1(t; r, \rho_1) R(\tau_1, \tau; \rho_1, \rho) d\rho_1 - \\ - \int_{\tau_1}^t d\tau_1 \int_{\rho}^r R_1(\tau_1; r, \rho_1) R_2(t, \tau_1; \rho_1) R(\tau_1, \tau; \rho_1, \rho) d\rho_1;$$

$R_1(t; r, \rho)$  и  $R_2(t, \tau; r)$  — резольвенты ядер  $K_1(t; r, \rho)$  и  $K_2(t, \tau; r)$  соответственно;  $R(t, \tau; r, \rho)$  — резольвента ядра

$$\left[ Q(t, \tau; r, \rho) + \int_{\tau}^t Q(t, \tau_1; r, \rho) R_2(\tau_1, \tau; \rho) d\tau_1 \right];$$

$$Q(t, \tau; r, \rho) = K_3(t, \tau; r, \rho) - K_2(t, \tau; r) R_1(\tau; r, \rho) - \int_{\rho}^r K_3(t, \tau; r, \rho_1) R_1(\tau; \rho_1, \rho) d\rho_1.$$

Функции  $c_1(t)$  и  $c_2(t)$ , фигурирующие в (7), определяются из системы обыкновенных интегральных уравнений

$$\sum_{i=1}^2 \left[ \alpha_{ik} c_k(t) - \int_{t_0}^t \Phi_{ik}(t, \tau) c_k(\tau) d\tau \right] = F_k, \quad (8)$$

где

$$\alpha_{ik} = \left\{ \frac{1 - (-1)^i}{2} \left[ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial A_1}{\partial r} + 2\lambda \frac{A_1}{r} \right] - 2\mu \frac{(-1)^i + 1}{r^3} \right\}_{r=a_k} \quad (i, k = 1, 2);$$

$$F_k = \alpha_k \beta_k T_k; \quad \Phi_{ik}(t, \tau) = \left\{ \frac{1 - (-1)^i}{2} (\varphi + 2\psi) \frac{\partial A_1}{\partial r} - 2\psi \frac{(-1)^i + 1}{r^3} + \right. \\ + \frac{(-1)^k + 1}{2} \left[ (\lambda + 2\mu) \frac{\partial A_{i+1}}{\partial r} - \frac{2\lambda}{r} A_{i+1} - \right. \\ \left. \left. - \int_{\tau}^t \left( (\varphi + 2\psi)_{\tau_1} \frac{\partial A_{i+1}}{\partial r} + \frac{2\varphi}{r} A_{i+1} \right) d\tau_1 \right] \right\}_{r=a_k}.$$

Система (8) имеет единственное решение.

Из первого уравнения системы (8) следует

$$c_1(t) = \frac{F_1}{\alpha_{11}} + \int_{t_0}^t \frac{H(t, \tau)}{\alpha_{11}(\tau)} F_1(\tau) d\tau - \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}} c_2(t) + \int_{t_0}^t H_1(t, \tau) c_2(\tau) d\tau, \quad (9)$$

где

$$H_1(t, \tau) = \alpha_{11}^{-1}(\tau) \left[ \Phi_{21}(t, \tau) - \alpha_{21} H(t, \tau) + \int_{\tau}^t H(t, s) \Phi_{21}(s, \tau) ds \right],$$

$H(t, \tau)$  — резольвента ядра  $\Phi_{11}(t, \tau)/\alpha_{11}$ .

Подставляя (9) во второе уравнение системы (8), получим интегральное уравнение с одной неизвестной  $c_2$ . Определяя из полученного таким образом уравнения  $c_2$  и затем снова используя (9), получим формулы, определяющие  $c_k$ .

Зная перемещение  $u$ , легко определить  $\sigma_r, \sigma_{\theta} = \sigma_{\varphi}$ .

2. Полученные результаты значительно упрощаются, если предположить, что  $\lambda = \mu = \lambda_0 e^{-mT}$ ,  $\varphi(t, \tau; r) = \psi(t, \tau; r) = \varphi_0(t, \tau) e^{-mT}$ , где  $m$  — постоянная для данного материала;  $\lambda_0$  и  $\varphi_0(t, \tau)$  — коэффициент Ламе и ядро релаксации при  $T = 0$ ; температура  $T$  по-прежнему зависит от  $r$  и  $t$ .

Уменьшение физико-механических характеристик пропорционально мно-

жителю, экспоненциально убывающему с ростом температуры, экспериментально подтверждается <sup>(2)</sup>.

Подстановка (3) приводит к ординарному интегральному уравнению относительно  $z$  с довольно простым ядром.

В результате будем иметь

$$u(r, t) = \int_{a_1}^r N_1(t; r, \rho) T_*(\rho, t) d\rho + c_1 \left[ r + \frac{5m}{3} \int_a^r N_1(t; r, \rho) \frac{\partial T}{\partial \rho} d\rho \right] + \\ + c_2 \left[ \frac{1}{r^2} - \frac{4m}{3} \int_{a_1}^r N_1(t; r, \rho) \frac{1}{\rho^3} \frac{\partial T}{\partial \rho} d\rho \right], \quad T_* = T_1 + \int_{t_0}^t P(t, \tau) T_1 d\tau, \quad (10)$$

$$N_1(t; r, \rho) = \frac{1}{3r^2} \left[ r^3 - \rho^3 + \int_{\rho}^r (r^3 - \rho_1^3) N(t; \rho_1, \rho) d\rho_1 \right];$$

$P(t, \tau)$  и  $N(t; r, \rho)$  — резольвенты ядер  $\frac{\varphi_0(t, \tau)}{\lambda_0}$  и  $\frac{m}{9} \left( 5 + \frac{4\rho^3}{r^3} \right) \frac{\partial T}{\partial r}$  соответственно;  $T_1 = 5 \left[ \frac{\partial}{\partial r} (\alpha T) - m \alpha T \frac{\partial T}{\partial r} \right]$ .

Функции  $c_1(t)$  и  $c_2(t)$ , фигурирующие в (10), выражаются формулами

$$c_1 = \frac{a_1^3 B_2 \Phi_{a_1} - a_2^3 \Phi_{a_2}}{a_2^3 B_1 - a_1^3 B_2}, \quad c_2 = \frac{5a_1^3 a_2^3 (\Phi_{a_2} - B_1 \Phi_{a_1})}{4(a_2^3 B_1 - a_1^3 B_2)}, \\ B_1 = 1 + \frac{m}{3} \int_{a_1}^{a_2} \frac{\partial T}{\partial \rho} \left[ \frac{\partial N_1(t; r, \rho)}{\partial r} + \frac{N_1(t; r, \rho)}{a_2} \right]_{r=a_2} d\rho, \quad (11) \\ B_2 = 1 + m a_2^3 \int_{a_1}^{a_2} \frac{1}{\rho^3} \frac{\partial T}{\partial \rho} \left[ \frac{\partial N_1(t; r, \rho)}{\partial r} + \frac{2N_1(t; r, \rho)}{3a_2} \right]_{r=a_2} d\rho;$$

$\Phi_{a_1}$  и  $\Phi_{a_2}$  — значения функции  $\Phi(r, t) = \alpha T + \int_{t_0}^t P(t, \tau) \alpha T d\tau$  при  $r = a_1$  и  $r = a_2$  соответственно.

Формулы (11) получены в результате решения системы алгебраических уравнений, образованных путем использования граничных условий (5).

В качестве иллюстрации рассмотрим стальной полый шар со следующими параметрами:  $m = 0,0008$  град<sup>-1</sup> (по экспериментальным данным Зайкова <sup>(2)</sup>),  $a_1 = 30$  см,  $a_2 = 33$  см,  $T = 9900 r^{-1} + 670$ ,  $T(a_1) = 1000^\circ$ ,

$T(a_2) = 970^\circ$ ,  $\alpha = 11 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>,  $P(s) = 0,0175 (s/33)^{0,75} \exp(-\sqrt[4]{s/33})$ ,

(по <sup>(3)</sup>). Приблизительно получим  $u = (0,1165 - 0,00762 \exp(-\sqrt[4]{t/33}))(0,9853 - 0,04097 r - 17,85 r^{-1} - 525,5 r^{-2} - 2253 r^{-3} + 1898 r^{-4} + 46 r^{-3} \ln r + 3,536 r^{-2} \ln r)$ . В частности, например, установившееся значение деформаций на внешней поверхности будет  $\varepsilon = 0,00507$ .

В заключение выражаю благодарность Ю. А. Пономаренко и Л. И. Пайковой за помощь в вычислениях, связанных с приведением к конкретным примерам.

Днепропетровский горный институт  
им. Артема

Поступило  
31 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> V. Volterra, Theory of Functionals and of Int.-differential Equations. London, 1931. <sup>2</sup> М. А. Зайков, ЖТФ, 18, в. 6 (1948). <sup>3</sup> А. П. Бронский, Прикл. матем. и мех., 5, в. 1 (1941).



Член-корреспондент АН СССР С. В. ВОНСОВСКИЙ и М. С. СВИРСКИЙ

# К ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ МЕТАЛЛОВ

1. В последних работах по сверхпроводимости <sup>(1,3)</sup> достигнут большой успех в объяснении микроприроды этого явления. Однако в них рассматриваются свойства слабо взаимодействующих газов фермиевских (электроны) бозевских (фононы) квазичастиц вне связи со структурой металла. Поэтому представляет интерес использовать многоэлектронную модель металла <sup>(4)</sup> для исследования указанной проблемы.

Рассмотрим систему  $\nu$  взаимодействующих внешних электронов кристалла  $\nu < N$  — число узлов решетки \*) с гамильтонианом.

$$H = \nu E_0 + \sum_{m,p,\sigma} \left( m \left| \sum_{\alpha \neq m} F_{\alpha} \right| p \right) a_{m\sigma}^+ a_{p\sigma} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{m,l,p,r,\sigma,\sigma'} (m, l | G | p, r) a_{m\sigma}^+ a_{l\sigma'}^+ a_{r\sigma'} a_{p\sigma}, \quad (1)$$

где  $a^+$  и  $a$  — ферми-операторы вторичного квантования;  $E_0$  — энергия одноэлектронного состояния  $\nu$ -электрона;  $(m | \sum_{\alpha \neq m} F_{\alpha} | p)$  и  $(m, l | G | p, r)$  — соответственно матричные элементы энергий взаимодействия  $F_{\alpha}(x_m)$   $m$ -го  $\nu$ -электрона с атомным остатком  $\alpha$  и  $G(x, x')$  двух электронов в представлении одночастичных функций  $\varphi_p(x)$ ;  $\sigma$  — спиновые индексы;  $m, l, r, p$  — номера узлов.

Оставляя в (1) слагаемые, содержащие не более чем три различных функции  $\varphi$  при одном их перекрытии <sup>(4)</sup>, получим

$$H = \nu E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,l,\sigma,\sigma' \\ (m \neq l)}} B'_{ml} n_{m\sigma} n_{l\sigma'} - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,l,\sigma,\sigma' \\ (m \neq l)}} I_{ml} a_{m\sigma}^+ a_{l\sigma'}^+ a_{l\sigma} a_{m\sigma'} + \sum_{\substack{m,l,\sigma \\ (m \neq l)}} L_{ml} a_{m\sigma}^+ a_{l\sigma}, \quad (2)$$

где  $n_{m\sigma} = a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma}$  — оператор чисел заполнения состояния  $(m, \sigma)$ ;  $B'_{ml}$  — энергия кулоновского отталкивания двух электронов узлов  $m$  и  $l$ , экранированная притяжением электрона  $m$  к атомному остатку узла  $l$  (или наоборот);  $I_{ml}$  — интеграл обмена электронов узлов  $l$  и  $m$ ;

$$L_{ml} = \sum_{\alpha (\neq m)} \int \varphi_m^*(x) F_{\alpha}(x) \varphi_l(x) dx + \sum_{\alpha, \sigma} n_{\alpha\sigma} \int |\varphi_2(x)|^2 G(x, x') \varphi_m^*(x') \varphi_l(x') dx dx' \quad (3)$$

\* При  $\nu < N$  нейтральность металла может быть, например, обеспечена «связанными» электронами. Образование возбуждений типа «двоек» <sup>(1)</sup> предполагается исключенным из-за большой величины энергии кулоновского отталкивания двух  $\nu$ -электронов в одном узле. Случай «двоек», подчиняющихся приближенно статистике Бозе, рассмотрен нами и будет опубликован в другой статье. Случай  $\nu > N$  при наличии фермиевских возбуждений типа «троек» также рассмотрен нами методом настоящей статьи и при этом получены в основном те же результаты.

интеграл «переноса»  $\nu$ -электрона от узла  $m$  к  $l$  \*. При диагонализации (2) учтем, что в  $I_{ml}$  имеем два перекрытия функций  $\varphi_m(\mathbf{x})$ , а  $B'_{ml}$  малы в силу экранировки, и поэтому оставим в (2) только член с  $E_0$  и члены «переноса», содержащие двойные произведения ферми-операторов.

Переходя к представлению волновых векторов  $\mathbf{k}$ , находим из (2)

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \mathcal{E}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (4)$$

где  $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = E_0 + \sum_f L(f) e^{i\mathbf{k}\mathbf{f}}$  ( $f$  — расстояние между двумя узлами решетки) — дисперсионное соотношение системы  $\nu$ -электронов.

Используя приближения ближайших соседей и эффективной массы, получаем

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) \cong E_0 + \sigma L - L(ka)^2, \quad m_{eff} \cong -\frac{\hbar^2}{2La^2}; \quad (5)$$

здесь  $a$  — постоянная решетки (кубической);  $L$  — величина (3) для ближайших соседей.

Применяя метод работы (5), можно выделить из (2) возмущение, обусловленное взаимодействием с фононами:

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \mathcal{E}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + g \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma \\ (\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q})}} \left\{ i \sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2Na^3}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma} b_{\mathbf{q}}^+ + \text{с. с.} \right\}, \quad (6)$$

где  $b_{\mathbf{q}}$  — бозе-операторы;  $\omega(\mathbf{q})$  — частота;  $\mathbf{q}$  — волновой вектор фононов; постоянная связи  $g = \frac{2\pi}{3} \frac{La^{3/2}}{u\sqrt{M}}$ ;  $M$  — масса иона и  $u$  — скорость звука.

Рассмотрение (6), согласно (2, 3), позволяет установить наличие сверхпроводимости у рассматриваемой системы. При этом, в частности, для критической температуры находим

$$T_K = c \exp \left[ -\frac{18Mu^2}{(3\nu/\pi N)^{1/2} |L|} \right], \quad (7)$$

где  $c$  — коэффициент, обратно пропорциональный  $M^{1/2}$ .

2. Согласно (2, 3), критерием сверхпроводимости является преобладание взаимодействия с фононами над экранированным кулоновским взаимодействием. В нашей трактовке последнее частично учтено в самом спектре системы (в  $L$ ). Указанный критерий требует, чтобы остальная часть кулоновской энергии ( $B'_{ml}$ ) и обменная энергия ( $I_{ml}$ ) были меньше, чем слагаемое в (6), описывающее связь с фононами. Поскольку постоянная  $g \sim L$ , то отсюда следует условие  $|L| \gg B'_{ml}, I_{ml}$ . Интегралы  $I_{ml}$  содержат два перекрытия функций  $\varphi$  и поэтому малы по сравнению с  $L$ . Интегралы же  $B'_{ml}$  будут тем меньше, чем больше эффективный заряд атомных остатков  $Z_{eff}$ , ибо при этом увеличивается экранировка межэлектронного отталкивания. Влияние изменения  $Z_{eff}$  на величину  $L$  зависит от знака последнего.

В случае  $L < 0$  ( $m_{eff} > 0$ ) в (3) преобладает первая сумма, где  $F_{\alpha}(\mathbf{x}) \cong -\frac{Z_{eff}e^2}{\mathbf{x} - \mathbf{R}_{\alpha}}$ , так что увеличение  $Z_{eff}$  ведет к росту  $|L|$ . Так как при этом

\* Структура  $L_{ml}$  аналогична (4), с тем отличием, что во вторую сумму (3)  $\varphi_2(\mathbf{x})$  входит лишь для узлов, занятых  $\nu$ -электронами, так что  $L_{ml}$  зависит от распределения  $\nu$ -электронов по узлам. Однако в приближении ближайших соседей можно считать, что  $L_{ml}$  зависит в основном лишь от расположения узлов  $m$  и  $l$ .

одновременно уменьшаются  $B'_{ml}$ , то в этом случае с критерием сверхпроводимости согласуется требование достаточно больших значений  $Z_{eff}$ . В случае  $L > 0$  ( $m_{eff} < 0$ )  $Z_{eff}$  должно быть достаточно малым, чтобы преобладала вторая (положительная) сумма в (3). Но вместе с уменьшением  $Z_{eff}$  ухудшается экранировка в  $B'_{ml}$ , и условие  $L \gg B'_{ml}$  может в этом случае не выполняться. Поэтому можно ожидать, что сверхпроводимости благоприятствуют  $L < 0$  и большие \* значения  $Z_{eff}$ .

Для проверки этого вывода мы воспользовались методом Слетера <sup>(6)</sup> подсчета  $Z_{eff}^{calc}$  и нашли (см. рис. 1), что для всех сверхпроводников, за

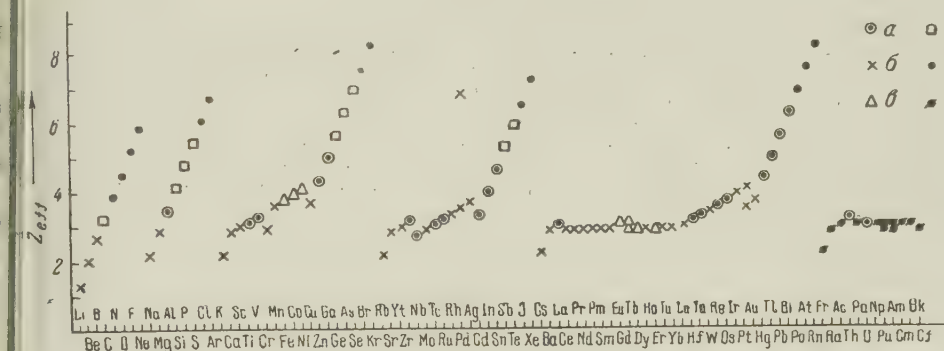


рис. 1. Эффективные заряды атомных остатков для внешнего электрона, рассчитанные по методу Слетера <sup>(6)</sup>. а — сверхпроводники; б — не сверхпроводящие металлы; в — ферромагнетики; г — полупроводники; д — металлоиды; е — элементы, для которых не выяснено принадлежат ли они к металлам или полупроводникам. Для Pt, Ru и Am верхние точки соответствуют данным <sup>(8)</sup>, а нижние <sup>(9)</sup>. У Tb верхняя точка соответствует <sup>(9)</sup>, у Pd нижняя точка взята по <sup>(9)</sup> (стр. 276).

исключением Nb ( $Z_{eff} = 2,8$ ), выполняется неравенство  $Z_{eff} \geq 3$ . Наибольшее значение  $Z_{eff}$  среди сверхпроводников оказалось у Bi ( $Z_{eff} = 6,3$ ), а верхние пределы  $Z_{eff}$  для них в каждом периоде определяются полупроводниками. Внутри указанных пределов несверхпроводящими металлами оказываются ферромагнетики (Fe, Co, Ni), а также элементы: Mn (антиферромагнетик), Cu, Rh, Pd, Ag, W, Ir, Pt и Au. Ряд металлов с  $Z_{eff} < 3$ , вступая в соединения с металлоидами и другими металлами, у которых  $Z_{eff} > 3$ , образует сверхпроводящие соединения. Например, соединение Mo ( $Z_{eff} = 2,95$ ) с C ( $Z_{eff} = 3,25$ ) является сверхпроводником с  $T_K = 7,6 - 8,3^\circ \text{K}$ .

Соединение же Mo с N ( $Z_{eff} = 3,9$ ) поднимает  $T_K$  до  $12^\circ \text{K}$  <sup>(7)</sup>. Аналогичное явление наблюдается в интерметаллических соединениях. Особенно отчетливо этот эффект наблюдается в соединениях щелочных металлов (с наименьшими  $Z_{eff}$  в каждом периоде) с Bi.

Эти и аналогичные факты показывают, что рассмотрение  $Z_{eff}$  и способов его увеличения может оказаться простым и полезным средством как для объяснения имеющихся опытных фактов, так и при поисках новых сверхпроводящих элементов и соединений. В заключение необходимо отметить, что приближения, связанные с самой моделью, а также способ расчета  $Z_{eff}$ , конечно, ограничивают точность приведенных выше численных оценок, оставляя, однако, как нам кажется, в силе правильность качественных выводов.

\* Требование больших  $Z_{eff}$  находится в соответствии с эмпирическим правилом <sup>(10)</sup>, по которому сверхпроводимость появляется при большом числе валентных электронов на атом. Действительно, чем больше это число, тем меньше экранировано ядро и тем больше  $Z_{eff}$ , а это приводит, согласно нашей трактовке, к лучшей связи с решеткой.



Считаем приятным долгом выразить благодарность Н. Н. Боголюбову, С. В. Тябликову и Д. Н. Зубареву, предоставившим возможность ознакомиться с их работами до опубликования.

Институт физики металлов  
Уральского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
3 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Fröhlich, Phys. Rev., **79**, 845 (1950)    <sup>2</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev., **106**, № 1, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).    <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, ЖЭТФ, **34**, в. 1 (1958); В. В. Толмачев, С. В. Тябликов, ЖЭТФ, **34**, в. 1 (1958); Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, **111**, 788 (1957).    <sup>4</sup> С. П. Шубин, С. В. Вонсовский, Сов. физ., **7**, 292 (1935); С. В. Вонсовский, Усп. физ. наук, **48**, 289 (1952).    <sup>5</sup> С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, А. В. Соколов, ЖЭТФ, **21**, 1185 (1951).    <sup>6</sup> П. Гомбаш, Проблема многих частиц в квантовой механике, 1952, стр. 199.    <sup>7</sup> Д. Шенберг, Сверхпроводимость, 1951.    <sup>8</sup> Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 1949.    <sup>9</sup> Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, 1955.    <sup>10</sup> В. Т. Matthias, Phys. Rev., **91**, 874 (1953).

И. А. КВАСНИКОВ и В. В. ТОЛМАЧЕВ

# ОБ ОДНОМ ВАРИАЦИОННОМ ПРИНЦИПЕ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧЕ МНОГИХ ТЕЛ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 I 1958)

В работе <sup>(1)</sup> Н. Н. Боголюбов, рассматривая динамическую систему ферми-частиц с парным взаимодействием, предложил новый приближенный вариационный метод в задаче многих тел, являющийся, как он показал, обобщением известного метода Фока. Представляется интересным обобщить метод <sup>(1)</sup> и сформулировать статистический вариационный принцип, пригодный для определения термодинамических величин как при нулевой, так и при отличных от нуля температурах, тем более, что статистическое рассмотрение проблемы многих тел является наиболее плодотворным. В настоящей заметке мы постараемся выполнить эту программу.

Рассмотрим систему ферми-частиц с гамильтонианом

$$H = \sum \{T(f, f') - \lambda \delta_{f, f'}\} a_f^\dagger a_{f'} + \frac{1}{2} \sum J(f_1, f_2; f'_1, f'_2) a_{f_1}^\dagger a_{f_2}^\dagger a_{f'_1} a_{f'_2}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — химический потенциал;  $f$  — совокупность индексов, определяющих состояние одной частицы; относительно  $J$  можно без ограничения общности считать, что

$$J(f_1, f_2; f'_1, f'_2) = -J(f_1, f_2; f'_2, f'_1) = -J(f_2, f_1; f'_2, f'_1).$$

Перейдем от операторов  $a$  с помощью канонического преобразования к новым ферми-амплитудам  $\alpha$ :

$$a_f = \sum_v (u_{fv} \alpha_v + v_{fv} \alpha_v^\dagger), \quad (2)$$

причем

$$\begin{aligned} \xi(f, f') &\equiv \sum_v (u_{fv} u_{f'v}^* + v_{fv} v_{f'v}^*) = \delta_{f, f'}, \\ \eta(f, f') &\equiv \sum_v (u_{fv} v_{f'v} + v_{fv} u_{f'v}) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Коэффициентные функции  $u, v$ , входящие в это преобразование, будут играть в дальнейшем роль вариационных параметров. При этом для построения статистического вариационного принципа, в отличие от вариационного принципа работы <sup>(1)</sup>, нам уже недостаточно задаться одним «пробным» вакуумным состоянием  $C_0$ :

$$\alpha_v C_0 = 0, \quad (4)$$

а необходимо знать также и «пробные» возбуждения. Это осуществляется следующим выбором нулевого гамильтониана:

$$H = U + H_0 + H_1, \quad (5)$$

где

$$U = \langle C_0^* H C_0 \rangle, \quad H_0 = \sum_{\mu} E_{\mu} \alpha_{\mu}^+ \alpha_{\mu}, \quad (6)$$

причем  $E_{\mu}$  представляет собой разность энергий возбужденного состояния  $\alpha_{\mu}^+ C_0$  и вакуумного состояния  $C_0$ :

$$E_{\mu} = \langle C_0^* \alpha_{\mu} H \alpha_{\mu}^+ C_0 \rangle - \langle C_0^* H C_0 \rangle = \langle C_0^* \alpha_{\mu} H \alpha_{\mu}^+ C_0 \rangle_{\text{связ.}} \quad (7)$$

Для принятого в (5) разделения гамильтониана применим теперь вариационную теорему Н. Н. Боголюбова, дающую оценку верхней границы термодинамического потенциала:

$$\Omega = -\theta \ln \text{Sp } e^{-H/\theta}. \quad (8)$$

Согласно этой теореме

$$\Omega \leq -\theta \ln \text{Sp } e^{-H_0/\theta} + \text{Sp } \{(U + H_1) e^{-H_0/\theta}\} / \text{Sp } e^{-H_0/\theta}. \quad (9)$$

Раскрывая правую часть неравенства (9), имеем для нее:

$$\Omega = -\theta \sum_{\mu} \ln (1 + e^{-E_{\mu}/\theta}) + U + \sum J(f_1, f_2; f'_2, f'_1) \{u_{f_1 v_1}^* u_{f_2 v_2}^* u_{f'_2 v'_2} u_{f'_1 v'_1} + \\ + 2u_{f_1 v_1}^* v_{f_2 v_2}^* u_{f'_2 v'_2} u_{f'_1 v'_1} + 2u_{f_1 v_1}^* v_{f_2 v_2}^* u_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 v'_1} + v_{f_1 v_1}^* v_{f_2 v_2}^* v_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 v'_1}\} \bar{n}_{v_1} \bar{n}_{v_2}, \quad (10)$$

$$\text{где } \bar{n}_v = \frac{1}{1 + e^{E_v/\theta}},$$

$$U = \frac{1}{2} \sum J(f_1, f_2; f'_2, f'_1) \{2v_{f_1 v_1}^* v_{f_2 v_2}^* v_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 v'_1} - v_{f_1 v_1}^* u_{f_2 v_2}^* u_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 v'_1}\}, \\ E_{\mu} = \sum \{T(f, f') - \lambda \delta_{ff'}\} (u_{f\mu}^* u_{f'\mu} - v_{f\mu}^* v_{f'\mu}) + \\ + \sum J(f_1, f_2; f'_2, f'_1) \sum \{2u_{f_1 \mu}^* v_{f_2 v_2}^* v_{f'_2 v'_2} u_{f'_1 \mu} + u_{f_1 \mu}^* v_{f_2 v_2}^* u_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 v'_1} + \\ + v_{f_1 v_1}^* u_{f_2 v_2}^* v_{f'_2 v'_2} u_{f'_1 \mu} - 2v_{f_1 \mu}^* v_{f_2 v_2}^* v_{f'_2 v'_2} v_{f'_1 \mu}\}.$$

Вариационные параметры  $u, v$  определяются теперь из условия минимума выражения (10) с учетом дополнительных условий (3):

$$\delta \tilde{\Omega}(u, v) = 0, \quad (12)$$

$$\tilde{\Omega}(u, v) + \Omega(u, v) = \sum_{f, f'} \{\lambda(f, f') \xi(f, f') + \mu(f, f') \eta(f, f') + \mu^*(f, f') \eta^*(f, f')\},$$

где  $\lambda(f, f')$  и  $\mu(f, f')$  — эйлеровские множители. Определенные таким образом  $u, v$  подставляются в (9) и полученное выражение отождествляется с потенциалом (8). Заметим, что при  $\theta = 0$  изложенный метод переходит в вариационный принцип работы (1).

Рассмотренный метод, по существу, был уже неявно применен ранее одним из авторов (4) для модельного гамильтониана теории сверхпроводимости. При этом оказалось, что он приводит к асимптотически точному решению задачи, полученному в (3). Таким образом, сформулированный вариационный принцип дает точное решение для целого класса задач с четверным гамильтонианом.

В качестве иного примера рассмотрим более подробно применение статистического вариационного метода к системе, гамильтониан которой учитывает только взаимодействия пар частиц с противоположными импульсами:

$$H = \sum_{(k, \sigma)} \{E(k) - \lambda\} a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \\ + \frac{1}{2V} \sum_{(kk', \sigma_1 \sigma_2, \sigma'_2, \sigma'_1)} J(k, k' | \sigma_1, \sigma_2, \sigma'_2, \sigma'_1) a_{k\sigma_1}^+ a_{-k\sigma_2}^+ a_{-k'\sigma'_2} a_{k'\sigma'_1}, \quad (13)$$



де  $V$  — объем системы;  $\sigma$  — дискретный индекс, характеризующий состояние частицы помимо импульса. Для случая  $\theta = 0$  этот пример был подробно исследован в работе <sup>(2)</sup>, в которой устанавливался критерий появления сверхтекучести ядерной материи. Предполагая, что ядерная материя сверхтекуча, определим сейчас с помощью сформулированного статистического вариационного принципа критическую температуру, при которой наступает это явление. Используя обозначения, введенные в <sup>(2)</sup>, будем характеризовать пару  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  индексом  $q$ , а импульс  $\mathbf{k}$  — двумя индексами  $(\sigma, \rho)$ , где  $\rho = \pm 1$ . Тогда, полагая  $s_{\pm} = (\sigma, \rho)$ , имеем:

$$H = \sum_{(qs)} \{E(q) - \lambda\} a_{qs}^+ a_{qs} + \\ + \frac{1}{2V} \sum_{(qq's_1s_2s'_2s'_1)} I(q, q' | s_1, s_2, s'_2, s'_1) a_{qs}^+ a_{qs_2}^+ a_{q's'_1}^+ a_{q's'_2}^+ \quad (14)$$

Произведем каноническое преобразование ферми-операторов:

$$a_{qs} = \sum_{s'} \{u(q, s, s') \alpha_{qs'} + v(q, s, s') \alpha_{qs'}^+\},$$

$$\xi_{\pm}^{\dagger}(q, s, s') \equiv \sum_{s''} \{u^*(q, s, s'') u(q, s', s'') + v^*(q, s, s'') v(q, s', s'')\} = \delta_{s, s'}, \quad (15)$$

$$\eta(q, s, s') \equiv \sum_{s''} \{u(q, s, s'') v(q, s', s'') + v(q, s, s'') u(q, s', s'')\} = 0.$$

Тогда, используя соотношения (5)–(9) для преобразованного гамильтониана, получим

$$\Omega = -\theta \sum_{(qs)} \ln \left( 2 \operatorname{ch} \frac{E_{qs}}{2\theta} \right) + \frac{1}{2} \sum_{(qss')} (E(q) - \lambda) + \\ + \sum_{(qs)} \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{E_{qs}}{2\theta} \cdot \frac{1}{V} \sum_{(q's_1s_2s'_2s'_1)} \{ I(q, q' | s_1, s_2, s'_2, s'_1) u^*(q, s_1, s) v^*(q, s_2, s) \times \\ \times \sum_{(s'')} v(q', s'_1, s'') u(q', s'_2, s'') + \text{сопряж.} \} - \\ - \frac{1}{2V} \sum_{\left( \begin{smallmatrix} qq's_1s_2s'_2s'_1 \\ s's'' \end{smallmatrix} \right)} I(q, q' | s_1, s_2, s'_2, s'_1) u^*(q, s_1, s') v^*(q, s_2, s') v(q', s'_1, s'') u(q', s'_2, s'') \times \\ \times \operatorname{th} \frac{E_{qs'}}{2\theta} \cdot \operatorname{th} \frac{E_{q's''}}{2\theta}, \quad (16)$$

$$E_{qs} = (E(q) - \lambda) \sum_{(s')} \{ u^*(q, s', s) u(q, s', s) - v(q, s', s) v^*(q, s', s) \} + \\ + \frac{1}{V} \sum_{(q's_1s_2s'_2s'_1)} \{ I(q, q' | s_1, s_2, s'_2, s'_1) u^*(q, s_1, s) v^*(q, s_2, s) \times \\ \times \sum_{(s'')} u(q', s'_2, s'') v(q', s'_1, s'') + \text{сопряж.} \}. \quad (17)$$

Приравняв нулю первую вариацию выражения (16) с дополнительными условиями (15) и считая вариации  $\delta u, \delta u^*, \delta v, \delta v^*$  независимыми, можно получить уравнения для  $u, v$ , решения которых определяют при подстановке в (16) искомый термодинамический потенциал. Отметим, что эти

уравнения допускают тривиальное решение, соответствующее «нормальному» состоянию:

$$\begin{aligned} u(q, s, s') &= \theta_G(q) \delta_{s, s'}, \quad v(q, s, s') = \theta_F(q) \delta_{s, s'}, \\ \mu(q, s, s') &= 0, \quad \lambda(q, s, s') = |E(q) - \lambda| \cdot \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{E_{qs}}{2\theta} \cdot \delta_{s, s'}, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $\theta_F(q)$  равно единице внутри сферы Ферми и нулю вне ее,  $\theta_G(q) = 1 - \theta_F(q)$ . Легко видеть, что для решения (18)

$$E_{qs} = |E(q) - \lambda|.$$

Исследуем теперь вопрос об устойчивости «нормального» состояния системы, построив выражение второй вариации  $\tilde{\Omega}^{(n)}$  для решения (18). Находим:

$$\begin{aligned} 2\delta^2\tilde{\Omega}^{(n)}(u, v) &= \sum_{(qss')} 2|E(q) - \lambda| \operatorname{cth} \frac{|E(q) - \lambda|}{2\theta} \Psi^*(q, s', s) \Psi(q, s', s) + \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{(qq's_1s_2s'_1s'_2)} I(q, q' | s_1, s_2, s'_1s'_2) \Psi^*(q, s_1, s_2) \Psi(q', s'_1, s'_2), \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$\Psi^*(q, s, s') = \{\theta_F(q) \delta u^*(q, s, s') + \theta_G(q) \delta v^*(q, s', s)\} \operatorname{th} \frac{|E(q) - \lambda|}{2\theta}.$$

Мы видим, что устойчивое «нормальное» состояние, соответствующее  $\delta^2\tilde{\Omega} > 0$ , будет осуществляться тогда и только тогда, когда все собственные значения уравнения

$$\begin{aligned} &2|E(q) - \lambda| \operatorname{cth} \frac{|E(q) - \lambda|}{2\theta} \Psi(q, s_1, s_2) + \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{(q' s'_1 s'_2)} I(q, q' | s_1, s_2, s'_1s'_2) \Psi(q', s'_1, s'_2) = E \Psi(q, s_1, s_2) \end{aligned} \quad (20)$$

положительны. В противном случае, когда существуют отрицательные собственные значения, нормальная фаза неустойчива и возникает минимальное значение  $\Omega^{(s)}(u, v)$  другого типа, определяемое нетривиальным решением уравнений для  $u$  и  $v$ . При  $\theta = 0$  уравнение (20) переходит в полученный в работе (2) критерий существования сверхтекучести ядерного вещества. Предполагая, что этот критерий выполняется при  $\theta = 0$ , с помощью (20) получаем уравнение для критической температуры  $\theta_0$ , при которой сверхтекучая фаза исчезает:

$$\begin{aligned} &2|E(q) - \lambda| \operatorname{cth} \frac{|E(q) - \lambda|}{2\theta} \Psi(q, s_1, s_2) + \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{(q' s'_1 s'_2)} I(q, q' | s_1, s_2, s'_1s'_2) \Psi(q', s'_1, s'_2) = 0. \end{aligned}$$

В заключение авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценное обсуждение работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
15 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, ДАН, **119**, № 2 (1958). <sup>2</sup> Н. Н. Боголюбов, ДАН, **119**, № 1 (1958). <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Д. Н. Зубарев, Ю. А. Церковников, ДАН, **117**, № 5 (1957). <sup>4</sup> И. А. Квасников, ДАН, **119**, № 4 (1958).

К. П. СТАНЮКОВИЧ

# ЗАМЕЧАНИЯ О ДВИЖЕНИИ ТЕЛ С БОЛЬШИМИ СКОРОСТЯМИ В СЛАБОМ ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 I 1958)

В качестве приближенного представления движения сплошной среды в слабом собственном поле тяжести в релятивистском случае можно воспользоваться уравнениями

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} = f_i, \quad (1)$$

где  $T_{ik}$  — суммарный тензор энергии — импульса сплошной среды и электромагнитного поля;

$$f_i = -\frac{c^2}{2v} \frac{\partial \ln(1 + 2\varphi/c^2)}{\partial x_i} = -\frac{1}{v} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \quad (2)$$

— сила гравитации, действующая на данный элемент среды;  $\varphi$  — потенциал поля тяжести, который в нашем приближении мы полагаем не тензором, как в общей теории относительности, а скаляром;  $v$  — удельный объем;  $\psi$  — вспомогательный потенциал.

Пренебрегая электромагнитным полем, напомним (1)

$$T_{ik} = (p + \varepsilon) u_i u_k + \delta_{ik} p. \quad (3)$$

Поскольку в случае обычной среды (особенно разреженной)  $p \ll \rho c^2 = \varepsilon$ , положим, что потенциал поля тяжести удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k^2} = -4\pi G \frac{\rho}{\theta^2}, \quad (4)$$

где  $G$  — гравитационная постоянная;  $\theta^2 = 1 - a^2/c^2$ ;  $a$  — скорость движения газа. В уравнениях (3) и (4)  $p$  — давление;  $u_i$  — 4-скорость;  $\varepsilon$  — плотность энергии;  $\rho$  — плотность среды.

Кроме того, нужно знать уравнение состояния среды вида

$$p = p(v; T) \text{ или } p = p(\sigma; T), \quad (5)$$

где  $T$  — температура;  $\sigma$  — энтропия.

В случае адиабатических течений, обладающих центральной симметрией, основная система уравнений примет вид

$$\frac{d(wu)}{ds} + \frac{\partial w}{\partial r} = T \frac{\partial \sigma}{\partial r} - \frac{d(\psi u)}{ds}; \quad -\frac{\partial^2 \varphi}{c^2 \partial t^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{N}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} = -4\pi G \frac{\rho}{\theta^2}; \quad (6)$$

$$\frac{d \ln v}{ds} = \frac{\partial u_4}{\partial x_4} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{Nu}{r} - \frac{1}{N + \psi} \frac{\partial \varphi}{\partial s},$$

где

$$w = pv + \sigma v c^2 - \psi \quad (7)$$

— теплосодержание;  $N = 0, 1, 2$  соответственно для плоских, цилиндрических и сферических волн;  $ds = c\theta dt$ .



Рассмотрим следующую задачу. Пусть некоторый объем среды с массой  $M_0$  взорвался с большим выделением энергии и начался разлет, причем плотность энергии могла быть настолько большой, что периферийная часть разлетающегося газа могла получить скорости, приближающиеся к скорости света. Через некоторое время, когда давление внутри разлетающегося газа упало, можно рассматривать движение, происходящее без воздействия внутреннего давления в собственном поле тяжести. В тех случаях, когда величина  $GM/ra^2 < 1$ , где  $\partial M/\partial r = 4\pi r^N/\theta^2$  и  $p \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow 0$ , система уравнений (6) в обычных 3-обозначениях принимает вид

$$\frac{\partial a}{\partial t} + a \frac{\partial a}{\partial r} = \theta^4 \frac{\partial \Phi}{\partial r}; \quad \frac{\partial \ln s}{\partial t} + a \frac{\partial \ln s}{\partial r} + \frac{1}{\theta^2} \left( \frac{\partial a}{\partial r} + \frac{a}{c^2} \frac{\partial a}{\partial t} \right) + \frac{Na}{r} = 0; \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{N}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -4\pi G \frac{\rho}{\theta^2}.$$

Здесь мы пренебрегаем величинами, пропорциональными  $\Phi/c^2$ .

Эту систему, исключая  $\Phi$ , удобно написать в виде:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + a \frac{\partial a}{\partial r} = - \left( 1 - \frac{a^2}{c^2} \right)^2 \frac{GM}{r^N}, \quad \frac{\partial M}{\partial t} + a \frac{\partial M}{\partial r} = 0. \quad (9)$$

Если за независимые переменные принять  $r$ ,  $M$ , то система (9) примет вид

$$\frac{1}{2(1 - a^2/c^2)^2} \frac{\partial (a^2/c^2)}{\partial r} = - \frac{GM}{c^2 r^N}; \quad (10)$$

$$\frac{\partial t}{\partial r} = \frac{1}{a}. \quad (11)$$

Наибольший интерес представляет изучение движения со сферической симметрией ( $N=2$ ). При этом интегрирование дает

$$a^2 = a_0^2 \frac{1 + \frac{2\bar{R}}{r}}{1 + \frac{a_0^2}{c^2} \frac{2\bar{R}}{r}}, \quad (12)$$

где

$$\bar{R} = \frac{GM}{a_0^2} \left( 1 - \frac{a_0^2}{c^2} \right) = R(M) = R(a).$$

Анализ этого уравнения показывает, что в зависимости от значения  $a_0$  получаются различные траектории.

Зная в некоторый начальный момент времени  $t = \bar{t}$ ,  $a = \bar{a}$ ,  $M = \bar{M}$ ,  $r = r$ , найдем

$$a_0^2 = \frac{\bar{a}^2 - \frac{2GM}{r} \left( 1 - \frac{a^2}{c^2} \right)}{1 - \frac{2GM}{rc^2} \left( 1 - \frac{\bar{a}^2}{c^2} \right)}. \quad (13)$$

Если  $a_0^2 < 0$ , то при разлете частицы останавливаются на конечном расстоянии (эллиптический случай); если  $a_0^2 = 0$ , то скорость частицы становится равной нулю на бесконечности (параболический случай); если  $a_0^2 > 0$ , то частицы имеют на бесконечно большом расстоянии конечную скорость (гиперболический случай).

Так как  $a_0 = a_0(M)$ , то в зависимости от этой функции могут иметь место следующие случаи: при взрыве весь газ остается на конечном расстоянии и будет падать на центр, после чего процесс разлета начнется снова, и т. д.; некоторые частицы могут уйти на бесконечность, а некоторые будут участвовать в пульсационном процессе, находясь все время на конечном расстоянии; наконец, при особенно мощном выделении энергии взрыва, все частицы будут иметь тенденцию разлетаться на бесконечность.

Если отношение  $GM/ra_0^2$  не очень мало, но можно пренебречь кривизной пространства, из (11) и (12) имеем

$$t - t_0 = \int \frac{dr}{a} = -\frac{4\bar{R}}{a_0} \left(1 - \frac{a_0^2}{c^2}\right) \int \frac{d(a/a_0)}{(a^2/a_0^2 - 1)^2}, \quad (14)$$

где  $t_0 = t_0(M)$ , или

$$t - t_0 = -\frac{4R}{a_0} \int \frac{d(a/a_0)}{(a^2/a_0^2 - 1)^2} = -4GM \left(1 - \frac{a_0^2}{c^2}\right)^2 \int \frac{da}{(a^2 - a_0^2)^2} = F(a, a_0), \quad (15)$$

где  $R = \bar{R}(1 - a_0^2/c^2)$ , что отличается от классического случая только тем, что перед знаком интеграла стоит постоянный множитель  $(1 - a_0^2/c^2)^2$ .

В зависимости от типа движений элементарно берущийся интеграл (15) приведет или к периодическим или к неперидическим движениям.

Если  $a_0^2 > 0$ , то

$$t - t_0 = \frac{GM}{a_0^3} \left(1 - \frac{a_0^2}{c^2}\right)^2 \left[ \frac{2aa_0}{a^2 - a_0^2} + \ln \frac{a + a_0}{a - a_0} \right]. \quad (16)$$

Если  $a_0^2 = 0$ , то

$$t - t_0 = \frac{4}{3} \frac{GM}{a^3}. \quad (17)$$

Если  $a_0^2 < 0$ , то

$$t - t_0 = \frac{2GM}{b_0^3} \left(1 + \frac{b_0^2}{c^2}\right)^2 \left[ \frac{ab_0}{a^2 + b_0^2} + \arctg \frac{a}{b_0} \right], \quad (18)$$

где  $b_0^2 = -a_0^2$ .

Перейдем к рассмотрению конкретной задачи. Пусть в некоторый момент времени  $t = 0$  в центре массы произошел взрыв с таким выделением энергии, что разлет стал гиперболическим, и пусть в некоторый момент времени  $t = \tau$   $r = r_0$  и установилось распределение  $a_0 = a_0^*(r_0)$ ,  $\rho_0 = \rho_0^*(r_0)$ ,  $M = M^*(r_0)$ .

Тогда

$$R = \frac{GM^*}{a_0^{*2}} \left(1 - \frac{a_0^{*2}}{c^2}\right) = R^*(r_0); \quad t = \tau - F(a, a_0) = t_0^*. \quad (19)$$

Подставляя значения  $a = a_0^*$ ,  $R = R^*$ ,  $M = M^*$ ,  $t_0 = t_0^*$  в (12) и (16), (17) и (18) соответственно, найдем, исключая  $r_0$ ,  $a = a(r, t)$  для любого момента времени  $t \gg \tau$ . При  $a_0 = c$   $R = 0$ ,  $a = a_0 = c$ .

Рассмотрим гиперболический случай для слабого поля, когда  $GM/ra_0^2 > 1$ . Очевидно, что при этом

$$a = a_0 \left(1 + \frac{R}{r}\right), \quad (20)$$

где

$$R = \frac{GM}{a_0^2} \left(1 - \frac{a_0^2}{c^2}\right) < r.$$

Далее, имеем

$$t - t_0 = \int \frac{dr}{a} = \frac{1}{a_0} \int \frac{dr}{1 + R/r} = \frac{r}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{r} \ln \frac{R}{r} \right), \quad (21)$$

где  $t_0 = t_0(M)$ . Из уравнения (21) находим  $a_0 = a_0(r, t)$ , после чего (20) дает

$$a = \frac{r}{t - t_0} \left( 1 + \frac{R}{r} \right) \left( 1 - \frac{R}{r} \ln \frac{r}{R} \right), \quad (22)$$

где  $R = R(r, t)$ .

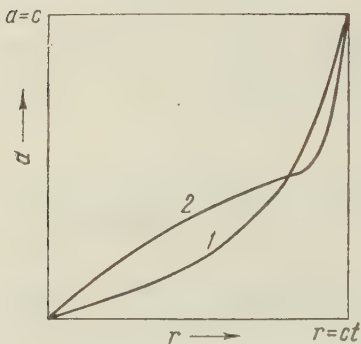


Рис. 1

Для конкретной задачи будем иметь

$$a = a_0^* \left( 1 + \frac{R^*}{r} \right) = \frac{r}{t - t_0^*} \left( 1 + \frac{R^*}{r} \right) \left( 1 - \frac{R^*}{r} \ln \frac{r}{R^*} \right). \quad (23)$$

При  $t > t_0^*$  производная

$$\frac{\partial a}{\partial r} = \frac{1}{t} \left[ 1 - \frac{R^*}{r} + \frac{R^{*2}}{r^2} \left( \ln \frac{r}{R^*} - 1 \right) \right]. \quad (24)$$

При  $R^*/r \ll 1$

$$\frac{\partial a}{\partial r} = \frac{1}{t} \left[ 1 - \frac{R^*}{r} \right]. \quad (25)$$

Очевидно, что с увеличением  $r$  величина  $R^*/r$  уменьшается, производная  $\partial a / \partial r$  увеличивается и стремится к величине  $1/t$ . Распределение скорости с расстоянием схематически показано на рис. 1 (кривая 1). В случае, когда  $GM/ra_0^2$  не очень мало, может быть такое начальное распределение скорости по массе, что при  $t > t_0^*$  производная  $\partial a / \partial r$  сначала будет уменьшаться с расстоянием, а затем при  $a \rightarrow c$  снова возрастать (рис. 1, 2).

Поступило  
7 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория поля, § 14, 2-е изд., М., 1948.



Член-корреспондент АН СССР Е. Н. БЛИНОВА и С. Л. БЕЛОУСОВ

# НЕЛИНЕЙНАЯ НЕСТАЦИОНАРНАЯ ЗАДАЧА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛЕЙ ДАВЛЕНИЯ ПЛАНЕТАРНОГО МАСШТАБА НА СРЕДНЕМ УРОВНЕ АТМОСФЕРЫ

В 1943 г. одним из авторов настоящей статьи был предложен метод долгосрочного прогноза полей давления и линий тока на среднем уровне атмосферы с помощью гидродинамики <sup>(1)</sup>. Для решения задачи служили два уравнения: уравнение для вихря (упрощенное уравнение А. А. Фридмана) и одно из уравнений Эйлера. Первое из этих уравнений позволяло определить функцию тока  $\psi(\theta, \lambda, t)$  ( $\theta$  — дополнение до широты,  $\lambda$  — долгота места,  $t$  — время); второе давало связь между функцией тока и давлением. Решение задачи было получено ценой линеаризации обоих уравнений по отношению к западно-восточному переносу.

Появление быстродействующих электронных вычислительных машин позволило поставить вопрос о решении нелинейной задачи долгосрочного прогноза погоды методами гидродинамики <sup>(2)</sup>. Простейшее решение получается для среднего уровня атмосферы. Несколько вариантов такого решения были предложены в 1954 г. Методику и некоторые результаты применения одного из таких вариантов мы излагаем в настоящей статье.

Исходным уравнением будет служить, по-прежнему, уравнение для функции тока (уравнение переноса вихря):

$$\Delta \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{a_0^2 \sin \theta} (\psi, \Delta \psi) + 2\omega \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = 0. \quad (1)$$

Здесь  $a_0$  и  $\omega$  — соответственно радиус и угловая скорость вращения Земли,

$$\Delta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2}, \quad (M, N) = \frac{\partial M}{\partial \theta} \frac{\partial N}{\partial \lambda} - \frac{\partial M}{\partial \lambda} \frac{\partial N}{\partial \theta}.$$

Уравнение (1) содержит дифференцирование по времени первого порядка; будем считать, что функция  $\psi$  в начальный момент известна.

Прогноз значений  $\psi$  можно осуществить при помощи шагов по времени. Для этого решим сперва уравнение (1) по отношению к  $\partial \psi / \partial t$  (уравнение Пуассона на сфере). Если принять, что на экваторе  $\psi = 0$  (условие неразрывности воздушных масс через экватор), то получим

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{1}{4\pi a_0^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \ln \frac{1 - \cos \gamma}{1 + \cos \gamma} \left[ (\psi, \Delta \psi) + 2\omega a_0^2 \sin \theta' \frac{\partial \psi}{\partial \lambda'} \right] d\theta' d\lambda', \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} \cos \gamma &= \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos (\lambda - \lambda'), \\ \cos \bar{\gamma} &= -\cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos (\lambda - \lambda'), \end{aligned}$$

причем интегрирование распространяется на северное полушарие.

Вводя в правую часть уравнения (2) начальные значения функции  $\psi$ , мы получим значение  $\partial \psi / \partial t$  при  $t = 0$  и затем определим значение  $\psi$  в мо-

мент  $\tau$ , близкий к начальному, по формуле

$$\psi_{t=\tau} = \psi_{t=0} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{t=0} \tau. \quad (1)$$

Повторяя эти расчеты необходимое число раз, найдем значения функции тока  $\psi$  к концу срока прогноза.

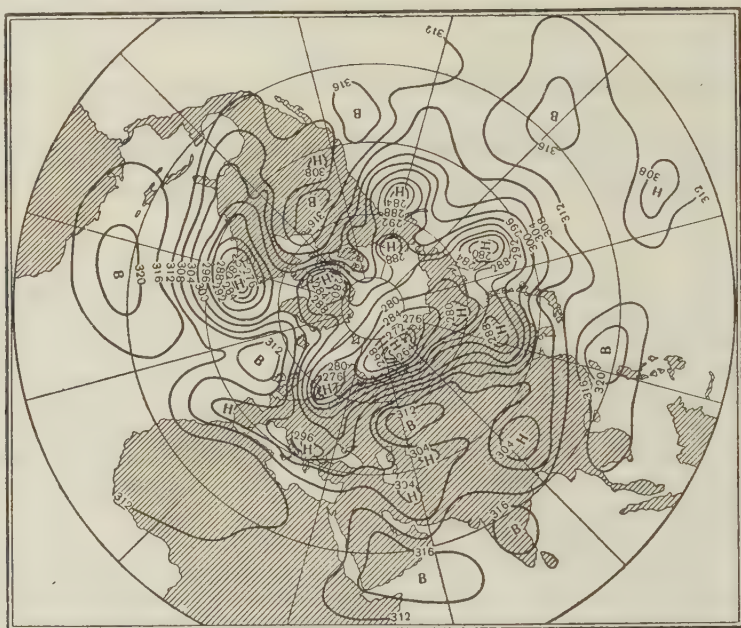


Рис. 1

Подынтегральное выражение правой части (2) содержит дифференцирование третьего порядка по координатам. Можно избавиться от вычисления производных выше первого порядка, если ввести, наряду с  $\psi$ , еще одну искомую функцию:

$$b = \Delta \psi + m\psi, \quad (3)$$

где  $m$  — постоянная, которую мы подберем в дальнейшем. Тогда

$$\frac{\partial \psi(\theta, \lambda, t)}{\partial t} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} G(\theta, \lambda; \theta', \lambda') f(\theta', \lambda', t) \sin \theta' d\theta' d\lambda', \quad (4)$$

$$G = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \cos \gamma}{1 + \cos \gamma}, \quad f(\theta', \lambda', t) = -\frac{1}{a_0^2 \sin \theta'} (\psi, b) - 2\omega \frac{\partial \psi}{\partial \lambda'},$$

причем по (1), (4) и (5):

$$\frac{\partial b(\theta, \lambda, t)}{\partial t} = f(\theta, \lambda, t) + \frac{m}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} G(\theta, \lambda; \theta', \lambda') f(\theta', \lambda', t) \sin \theta' d\theta' d\lambda'. \quad (5)$$

Формулы (5) и (6) не содержат производных от  $\psi$  и  $b$  выше первого порядка. Значения  $b$  при  $t = 0$  найдем по начальным значениям  $\psi$  при помощи (4) (при этом придется единственный раз вычислить вторые производные от  $\psi$  по координатам). Значения  $b$  на каждом шаге по времени определяются по экстраполяционной формуле типа (3).

При реализации описанной здесь схемы решения на электронной вычислительной машине мы заменяем интегралы, стоящие в правых частях (5) и (6), суммой взвешенных определенным образом значений  $f$  в точках гр

дусной сетки северного полушария Земли\*. При вычислении  $f$  в указанных точках производные заменяются конечными разностями. Для этого в окрестности каждой точки  $(\theta', \lambda')$  вводится локальная система координат, оси



Рис. 2

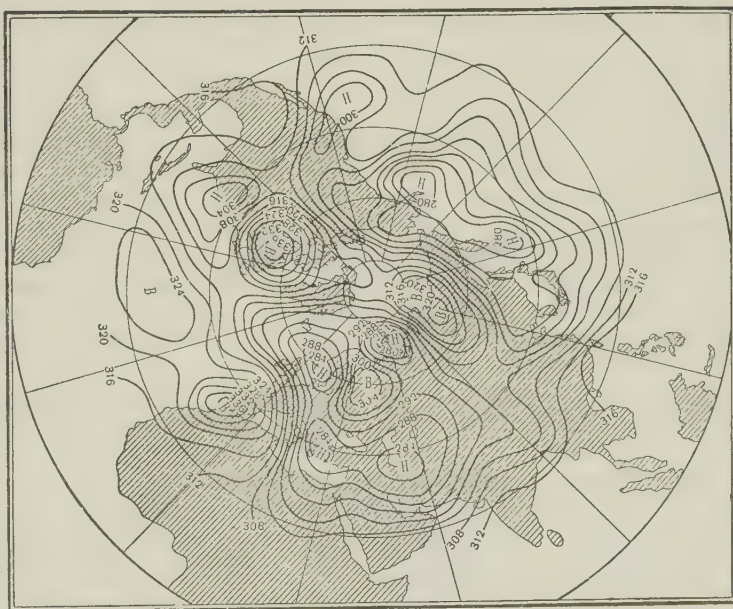


Рис. 3

которой  $X$  и  $Y$  направлены по касательным к дугам двух взаимно перпендикулярных больших кругов, проходящих через точку  $(\theta', \lambda')$ . При этом значения функций  $\psi$  и  $b$  в равноотстоящих точках локальной системы координат находятся по значениям этих функций в четырех ближайших

\* Вычисление веса, стоящего множителем при  $f$ , в точке  $\theta'=\theta$ ,  $\lambda'=\lambda$  производится с учетом особенности функции  $G$  в этой точке.



точках градусной сетки путем интерполяции. Использование локальной системы координат позволяет обеспечить постоянство величин разностных интервалов во всей рассматриваемой области \*. Постоянная  $m$  подбиралась так, чтобы  $(b)_{t=0}$  вычислялось по возможности проще.

При проведении расчетов функция тока  $\psi$  всюду была заменена ее выражением через геопотенциал изобарической поверхности 700 мб с использованием условия квазигеострофичности.

Задача решалась на БЭСМ (Большая электронная счетная машина АН СССР). Для выяснения влияния ошибок разностной аппроксимации, а также степени устойчивости решения по отношению к нарастанию случайных ошибок было использовано одно частное точное решение уравнения (1), заимствованное из работы (3):

$$\psi(\theta, \lambda, t) = -a_0^2 \alpha \cos \theta + AP_n^m(\cos \theta) \cos m(\lambda - \sigma t), \quad (7)$$

где  $A$  и  $\alpha$  — постоянные;  $\sigma = \alpha - 2(\alpha + \omega)/n(n+1)$ . Отправляясь от начальных значений  $\psi(\theta, \lambda)$ , заданных по (7) при  $t = 0$ , мы произвели по предлагаемой схеме расчет будущих значений  $\psi(\theta, \lambda, t)$  для  $m = 6$ ,  $n = 12$ ,  $\alpha/\omega = 1/24$ . Результаты расчета сопоставлялись с точным решением (7).

Эти испытания позволили, в частности, выяснить, какими разностными интервалами по координатам и по времени следует пользоваться. Затем были рассчитаны примеры прогноза карты абсолютной топографии 700 мб поверхности на разные сроки (до 10 дней). В этих расчетах начальные данные — значения высот поверхности 700 мб мы брали в точках градусной сетки северного полушария Земли от полюса до  $10^\circ$  с. ш. с интервалами в  $5^\circ$  вдоль меридиана и через  $10^\circ$  вдоль кругов широты. Разностные интервалы  $s$  по координатам и шаг по времени  $\tau$  выбраны так:  $s = 555$  км,  $\tau = 2$  часа.

Один из примеров прогноза карты АТ 700 на 10 дней вперед приводится на рис. 1—3. Исходная карта АТ 700 за 03 часа 4 V 1957 г. дана на рис. 1. На рис. 2 представлена карта за 03 часа 14 V 1957 г., а на рис. 3 — карта, рассчитанная для этого же срока.

Решение линеаризованного по отношению к западно-восточному переносу уравнения (1) неоднократно испытывалось при прогнозе с заблаговременностью в несколько десятков дней (4). Предлагаемая здесь методика решения нелинейного уравнения (1) может быть применена при прогнозе с той же заблаговременностью. При увеличении заблаговременности прогноза необходимо будет отвлекаться от среднего уровня и рассматривать пространственную задачу с учетом накапливающихся воздействий притока тепла от солнечной и длинноволновой радиации, от турбулентной теплопроводности, от испарения.

Центральный институт  
прогнозов

Поступило  
14 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Н. Блинова, ДАН, 39, № 7 (1943). <sup>2</sup> Е. Н. Блинова, ДАН, 110, № 6 (1956). <sup>3</sup> Е. Н. Блинова, Прикл. матем. и мех., 10, в. 5—6 (1946). <sup>4</sup> С. А. Машкович, Я. М. Хейфец, Тр. Центральн. инст. прогнозов, в. 60 (1957).

\* Этого нельзя достигнуть, например, при использовании декартовой системы координат в плоскости стереографической проекции поверхности северного полушария.



А. М. ГУСЕВ

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ЦИРКУЛЯЦИИ ВОЗДУХА НАД АНТАРКТИКОЙ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 I 1958)

Циркуляция воздуха над Антарктикой является одной из мощнейших циркуляций на земном шаре. Она в значительной мере определяет климат большей части южного полушария, и, без сомнения, связана с циркуляцией воздуха в северном полушарии. По своей физической природе циркуляция воздуха в Антарктике имеет аналоги в северном полушарии, но, поскольку она почти симметрична относительно географических координат, законы ее более доступны для теоретических исследований. Таким образом, решая задачу о движении воздуха в южнополярных районах, мы найдем одновременно ключ и для решения аналогичных, но более сложных задач, относящихся к северному полушарию.

Исследуемая нами циркуляция возникает в результате теплового взаимодействия холодной ледяной поверхности Антарктиды и относительно теплых вод окружающих ее океанов с атмосферой. Характерным для таких циркуляций должна являться двуслойность: в нижнем слое в сторону моря должен стекать холодный материковый поток воздуха, в верхнем на материк — двигаться более теплый морской воздух. В результате на некоторой высоте в воздухе возникает глубокая инверсия температуры. Барическими источниками таких циркуляций являются постоянные области повышенного и пониженного давления.

Если бы Земля не вращалась, то поверхность раздела двух потоков рассматриваемой нами циркуляции была бы горизонтальной. Но под действием силы Кориолиса такая поверхность наклоняется в соответствии с формулой Маргулеса. Так как поверхность раздела двух потоков в рассматриваемом случае имеет круговую форму, а величина силы Кориолиса меняется, то поверхность раздела должна приобрести куполообразную форму. Разница температур и плотностей воздуха двух потоков не остается постоянной вдоль поверхности раздела. По мере приближения к антициклональной области, т. е. по мере удаления от моря, эта разница уменьшается, и где-то в центре, где начинается опускание воздушных масс, это различие может исчезнуть, если не возникнет инверсия иного происхождения. Противоположная сторона поверхности раздела на некотором расстоянии от центра, зависящем от величины угла наклона, соприкасается с поверхностью Земли, причем по обе стороны от поверхности может сохраняться еще весьма значительная разница температур. Линия пересечения поверхности раздела с поверхностью Земли будет не чем иным, как метеорологическим фронтом, а в рассматриваемом нами примере — антарктическим фронтом.

Как мы видим, на поверхности раздела этой циркуляции могут возникнуть возмущения волнового характера. Таким образом, если средняя картина изучаемого процесса определяет климат, то возмущения, возникающие в процессе, обусловят погоду в этих районах и ряд особенностей теплового и ветрового режимов.

Каковы же эти возмущения? Если скорость основных, т. е. верхнего и нижнего, потоков будет претерпевать периодические или единичные изменения, то угол наклона поверхности начнет изменяться, и по ней по радиусам начнут распространяться волны. Наиболее вероятной и интересной для исследуемой задачи волной является волна в виде одноузловой сейши, при которой поверхность раздела будет колебаться относительно круга, проходящего через середины радиусов. При этих колебаниях поверхность купола

холодного воздуха будет то уплощаться, то вспучиваться, а линия фронта перемещаться по земной поверхности. Вторая система волн возникает на поверхности раздела в результате относительного движения двух потоков воздуха различной температуры и плотности. Размеры этих волн, рас-

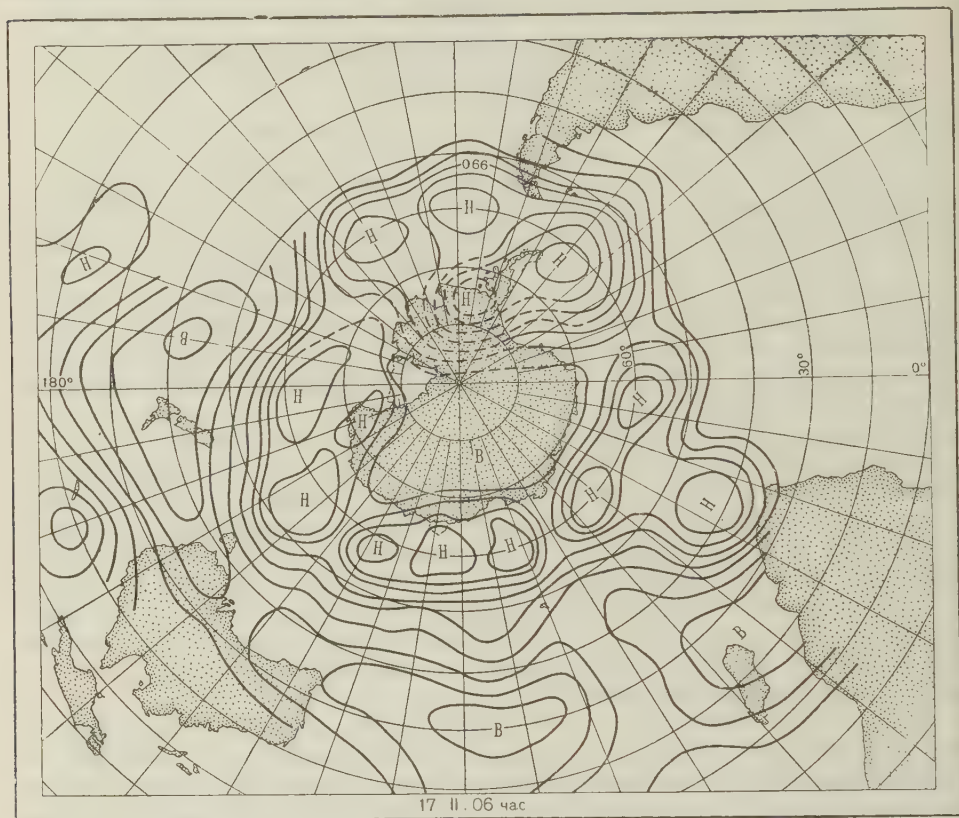


Рис. 1

пространяющихся по окружности, будут зависеть от относительной скорости двух потоков, плотности их и радиуса циркуляции, а форма волн, в основном, от направления потоков по отношению друг к другу.

Колебания наклонной поверхности раздела двух потоков воздуха были исследованы Н. Е. Кочиным <sup>(1)</sup>. Им была рассмотрена плоская задача для случая малых колебаний, распространяющихся поперек и вдоль плоскости.

В работе А. М. Гусева <sup>(2)</sup> указывалось на возможность применения выводов Н. Е. Кочина для исследований циркуляции воздуха над Антарктикой, были приведены основные из них, дана простейшая схема этой циркуляции (рис. 2 из <sup>(2)</sup>) и изложен способ вычисления величины перемещения нижнего края поверхности раздела (в нашем случае линии антарктического фронта) по величине возмущения основного потока (формула (2) из <sup>(2)</sup>).

Н. Е. Кочин решал задачу для случая идеальной жидкости. Позже другими авторами отдельные частные вопросы ее были решены для баротропной среды и бароклинной жидкости (т. е. для условий, более близких к природным), но нам неизвестны попытки решить эту задачу для сферической поверхности раздела, даже при условиях идеальной жидкости. Решение такой задачи связано с огромными трудностями.

Все это заставляет, исследуя циркуляцию воздуха над Антарктикой, пока пользоваться выводами решения плоской и идеальной задач, рассчитывая в последующем уточнить эти исследования, в частности, с помощью эксперимента. Поэтому сейчас, сопоставляя теорию с натурой явления, можно рассчитывать лишь на совпадение порядков величин.



Очень важным в рассматриваемой задаче является определение длин волн, распространяющихся по кругу поверхности раздела, так как эти волны есть не что иное как подвижные барические образования. В задаче Е. Кочина нет ответа на этот вопрос, так как в ней исследуются лишь ус-

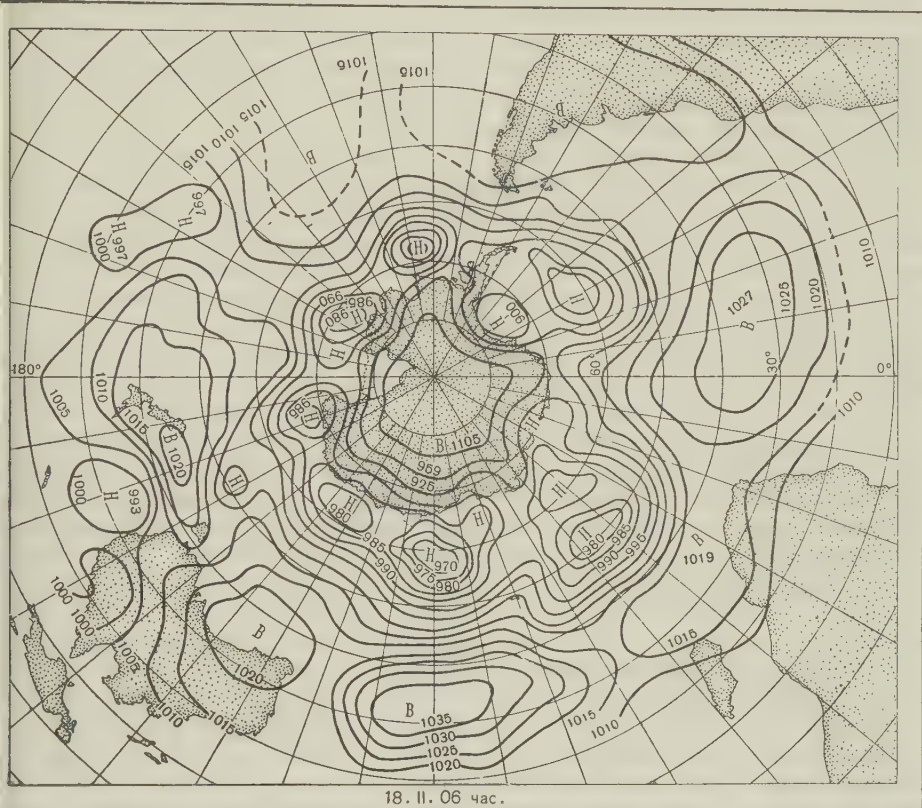


Рис. 2

тия существования волн различной длины, наложенных на основной режим прямолинейных потоков. Для ответа на данный вопрос приходится прибегнуть к эксперименту. Результаты экспериментов в аэро-гидродинамических кольцевых бассейнах показали, что максимальная длина возникающих при этом волн близка по величине к среднему радиусу бассейна. Аналогичные результаты были получены нами при эксперименте внутренними волнами в кольцевом бассейне, когда для получения вуслойного потока использовались вода и олифа.

Результаты наблюдений, проведенных в Антарктике как советской экспедицией, так и экспедициями и станциями других стран, позволяют судить о правильности предложенной схемы. Рассмотрим сначала распределение температуры воздуха, направления и скорости ветра. Вокруг всей Антарктиды обнаружена глубокая и постоянная инверсия, причем во внутренних районах глубина инверсии достигает 25°. Эта инверсия поддерживается и на большом расстоянии от берега в сторону моря.

Обнаружено также, что юго-восточные ветры, преимущественные на побережье, становятся более слабыми во внутренних районах. В более высоких слоях атмосферы, над слоем инверсии, которая в прибрежных районах находится на высоте 1000—2000 м, а над материком на высоте 200—300 м, в среднем наблюдается перенос северо-западного направления. В таких пунктах, как Южный полюс и на станции Комсомольская (около 850 км от Мирного по направлению к геомагнитному полюсу), неоднократно от-



мечались дни со штилем. Все это говорит о том, что где-то в центре площади материка, в полюсе холода, тепло, идущее с моря, куда достигает в минимальном количестве должна находиться штилевая область, соответствующая области барического центра. Распределение ветра в атмосфере над материком характерно для антициклонального режима, но мы ничего еще не можем сказать о поле давления во внутренних и особенно центральных районах Антарктиды, так как имеющиеся сведения пока не достаточно достоверны. Во всяком случае, если над материком расположен антициклон, то это особый вид барического образования, искаженный влиянием достигающего большой высоты ледяного купола.

Максимальные скорости ветра наблюдаются на побережье. Поэтому именно здесь вокруг материка Антарктиды надо ожидать наибольшего развития волновых процессов на поверхности раздела. Действительность подтверждает это предположение, так как именно здесь движутся серии циклонов, которые представляют собой огромные волны, возникающие на поверхности раздела в результате относительного движения двух потоков. Эти волны мы видим на синоптических картах, составленных Б. Л. Дзерзиевским (рис. 1 и 2) в виде центров пониженного давления, гребней и ложбин, что указывает на возможность возникновения и плоских и трехмерных волн. Длина этих волн, определенная по синоптическим картам, оказалась различной и меняющейся от 1000 до 3000 км. Эти величины имеют тот же порядок, какой имеет величина радиуса циркуляции, что хорошо согласуется с результатами эксперимента в кольцевых бассейнах.

Наблюдения подтверждают существование поперечных колебаний, вызванных изменениями угла наклона поверхности раздела в широтном направлении. Эти колебания обнаруживаются по изменению положения и направления траекторий движения циклонов, происходящего вокруг материка. На синоптических картах мы видим, что в одних случаях циклоны движутся на большом расстоянии от берега в море, в других — непосредственно вдоль береговой черты.

Отличительной особенностью большинства штормов в Антарктиде является их стремительность и кратковременность. Часты штормы продолжительностью в одни сутки и даже менее суток. Это также хорошо согласуется с теорией. Если подсчитать период наиболее возможных колебаний поверхности раздела по формулам Кочина (см. формулу (1) из (2)), то он окажется равным примерно 15—20 час. Периоды продольных волн обычно больше суток, и поэтому кратковременность штормов в каждой данной точке можно объяснить лишь поперечными колебаниями поверхности раздела.

Более медленные поперечные колебания поверхности раздела, приводящие к длительному перемещению линии фронта, а следовательно, и траектории движения циклонов, связаны с постепенным изменением скорости основных потоков, одним из которых является сезонное изменение.

В настоящем сообщении, ради краткости, мы привели сопоставление теоретических выводов с наблюдениями в природе лишь на нескольких основных для данного явления и наиболее ярких примерах. Имеющийся материал позволяет в значительной мере увеличивать число этих примеров.

В заключение следует сказать, что тепловая симметрия, а следовательно, и барическое поле вокруг Антарктиды могут быть нарушены в результате взаимодействия с не учтенными в нашей задаче процессами в атмосфере и в океане, это и приводит иногда к нарушениям описанной картины явления. Но эти нарушения незначительны и не противоречат основным положениям схемы. Круговые изобары могут смещаться несимметрично относительно материка, но траектории циклонов никогда не пересекают его центральных районов.

Институт прикладной геофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
29 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Е. Кочин, Собр. соч., 1, 1949. <sup>2</sup> А. М. Гусев, ДАН, 109, № 4 (1956)

В. И. ТАТАРСКИЙ

# О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛН В ЛОКАЛЬНО ИЗОТРОПНОЙ ТУРБУЛЕНТНОЙ СРЕДЕ С ПЛАВНО МЕНЯЮЩИМИСЯ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 6 I 1958)

В работах <sup>(1,2)</sup> методами, развитыми в <sup>(3,4)</sup>, была рассмотрена задача флуктуациях амплитуды и фазы коротких волн ( $\lambda \ll l_0$ , где  $\lambda$  — длина волны,  $l_0$  — внутренний масштаб турбулентности), распространяющихся локально изотропной турбулентной среде, локальные статистические свойства которой одинаковы вдоль всего пути распространения волн. Однако при расчетах флуктуаций амплитуды и фазы волн, распространяющихся в реальной атмосфере (или в море), необходимо учитывать, что в различных участках на пути «луча» турбулентность может иметь различную интенсивность (например, «интенсивность» турбулентности атмосферы сильно зависит от высоты).

Мы будем считать, что в областях, малых по сравнению с внешним масштабом турбулентности  $L_0$ , турбулентность локально изотропна, т. е., что структурные функции  $[\overline{f(\mathbf{r}_1) - f(\mathbf{r}_2)}]^2 = D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  зависят лишь от  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Однако при перемещении пары точек  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  на расстояние порядка  $L_0$   $D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  может измениться на некоторый множитель, зависящий от  $1/2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ , т. е. от положения центра отрезка  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Мы предположим, что  $D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  имеет форму

$$D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_f^2\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) D_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (1)$$

Функция  $C_f^2(\mathbf{r})$  заметно меняется лишь при изменении  $\mathbf{r}$  на величину порядка  $L_0$ .

В случае, когда  $C_f^2 = \text{const}$ , структурная функция  $D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  может быть представлена спектральным разложением <sup>(5)</sup>

$$D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \iiint_{-\infty}^{\infty} [1 - \cos \vec{\kappa}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \Phi_f(\vec{\kappa}) (d\vec{\kappa}), \quad (2)$$

где  $\Phi_f(\vec{\kappa})$  — спектральная плотность, соответствующая функции  $D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . В случае переменного  $C_f^2$  можно определить разложение

$$D_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2C_f^2\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) \iiint_{-\infty}^{\infty} [1 - \cos \vec{\kappa}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \Phi_0(\vec{\kappa}) (d\vec{\kappa}), \quad (3)$$

где  $\Phi_0(\vec{\kappa})$  зависит также и от положения центра пары точек  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ :

$$\Phi_f(\vec{\kappa}) = C_f^2\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}\right) \Phi_0(\vec{\kappa}). \quad (4)$$

Как известно <sup>(6,7)</sup>, структурная функция концентрации консервативной пассивной примеси в турбулентном потоке выражается «законом двух претей». Для коэффициента преломления атмосферы  $n$ , который с некото-

рыми допущениями также можно рассматривать как консервативную пассивную примесь, этот закон дается формулой

$$|n(\mathbf{r}_1) - n(\mathbf{r}_2)|^2 = D_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_n^2 \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right) \cdot |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2, \quad (l_0 \ll |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \ll L) \quad (1)$$

Структурной функции (5) соответствует спектральная плотность (2)

$$\Phi_n(x) = 0,033 C_n^2 \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right) x^{-1/2}. \quad (2)$$

В области  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \ll l_0$   $D_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , как известно (6), имеет квадратичный характер:

$$D_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_n^2 \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right) l_0^2 \left( \frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}{l_0} \right)^2. \quad (3)$$

Такому виду структурной функции в области  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \ll l_0$  соответствует быстрый спад до нуля  $\Phi_n(x)$  в области  $x \sim x_m \approx 2\pi/l_0$ . Поскольку тот же вид спектральной плотности  $\Phi_n(x)$  в области  $x \sim x_m$  для нас несущественен, мы просто положим

$$\Phi_n(x) = \begin{cases} 0,033 C_n^2 \left( \frac{r_1 + r_2}{2} \right) x^{-1/2} & \text{при } x < x_m, \\ 0 & \text{при } x > x_m; \end{cases} \quad (4)$$

$l_0$  и  $x_m$  связаны соотношением  $x_m l_0 = 5,48$  (2).

При решении задачи о флуктуациях параметров волны, распространяющейся в среде со случайными неоднородностями коэффициента преломления  $n_1(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \bar{n}(\mathbf{r})$ , мы будем исходить из уравнения (4,3,1)

$$\frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial \Psi_1}{\partial x} + 2k^2 n_1(x, y, z) = 0 \quad (5)$$

(ось  $x$  направлена вдоль падающей волны), описывающего возмущение логарифма амплитуды  $\ln(A/A_0) = \text{Re } \Psi_1$  и фазы  $S_1 = S - S_0 = \text{Im } \Psi_1$  плоской монохроматической волны  $A_0 e^{ikhx}$ , распространяющейся вдоль оси  $x$ .

Уравнение (9) справедливо при выполнении условий:  $\lambda \ll l_0$ ,  $\lambda^3 L \ll l_0$ ,  $\lambda |\nabla \Psi_1| \ll 2\pi$ ; здесь  $L$  — расстояние, проходимое волной.

Флуктуации показателя преломления  $n_1$  могут быть представлены в форме стохастического интеграла Фурье — Стильтьеса

$$n_1(x, y, z) = n_1(x, 0, 0) + \iint_{-\infty}^{\infty} [1 - e^{i(x_2 y + x_3 z)}] d\nu(x_2, x_3, x). \quad (10)$$

В такой же форме следует искать и функцию  $\Psi_1(x, y, z)$ :

$$\Psi_1(x, y, z) = \Psi_1(x, 0, 0) + \iint_{-\infty}^{\infty} [1 - e^{i(x_2 y + x_3 z)}] d\psi(x_2, x_3, x). \quad (11)$$

Подставляя эти разложения в уравнение (9), мы получаем обыкновенное дифференциальное уравнение, из которого определяется функция

$$d\psi(x_2, x_3, L) = ik \int_0^L [e^{i \frac{x^*(L-x)}{2k}} d\nu(x_2, x_3, x)] dx. \quad (12)$$

На основании (12) можно выразить спектральные плотности флуктуаций амплитуды и фазы волны в плоскости  $x = L$  через спектральную плотность флуктуаций коэффициента преломления. После некоторых преобразований, в процессе выполнения которых используется условие  $\lambda \ll l_0$  (см. аналогичный вывод в (2)), можно получить формулы

$$F_A(x) = 2\pi k^2 \Phi_0(x) \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) \sin^2 \frac{x^*(L-x)}{2k} dx, \quad (13)$$



$$F_S(x) = 2\pi k^2 \Phi_0(x) \int_0^L C_n^2(r) \cos^2 \frac{x^2(L-x)}{2k} dx, \quad (14)$$

выражающие двумерные спектральные плотности структурных (или корреляционных) функций флуктуаций амплитуды  $F_A(x)$  и флуктуаций фазы  $F_S(x)$  через трехмерную спектральную плотность  $\Phi_n(x) = C_n^2(r) \Phi_0(x)$  флуктуаций коэффициента преломления.

С помощью (13) и (14) можно записать корреляционную функцию флуктуаций логарифма амплитуды волны в плоскости  $x = L$  как двумерное преобразование Фурье функции  $F_A(x)$  в плоскости  $x = L$ :

$$B_A(\rho) = 4\pi^2 k^2 \int_0^L C_n^2(r) dx \int_0^\infty J_0(x\rho) \Phi_0(x) \sin^2 \frac{x^2(L-x)}{2k} x dx. \quad (15)$$

Средний квадрат флуктуаций логарифма амплитуды  $\bar{\chi}^2 = (\ln A / A_0)^2 = B_A(0)$ :

$$\bar{\chi}^2 = 4\pi^2 k^2 \int_0^L C_n^2(r) dx \int_0^\infty \Phi_0(x) \sin^2 \frac{x^2(L-x)}{2k} x dx. \quad (16)$$

Для структурной функции фазы волны получим из (14):

$$B_S(\rho) = (\overline{S_1 - S_1'})^2 = 8\pi^2 k^2 \int_0^L C_n^2(r) dx \int_0^\infty [1 - J_0(x\rho)] \Phi_0(x) \cos^2 \frac{x^2(L-x)}{2k} x dx. \quad (17)$$

Формулы (15), (16) и (17) решают поставленную задачу.

Рассмотрим практически важный случай, когда флуктуации коэффициента преломления описываются «законом двух третей». В этом случае  $\Phi_n(x)$  определяется формулой (8). Для величины  $\bar{\chi}^2$  получим формулу

$$\bar{\chi}^2 = 1,30 k^2 \int_0^L C_n^2(r) dx \int_0^{x_m} x^{-1/3} \sin^2 \frac{x^2(L-x)}{2k} x dx. \quad (18)$$

Для случая, когда  $x_m^2 L \ll k$  или  $V\sqrt{\lambda L} \ll l_0$  (т. е. в зоне геометрической оптики) получаем, заменяя синус его аргументом:

$$\bar{\chi}^2 = 7,37 l_0^{-7/3} \int_0^L C_n^2(r) (L-x)^2 dx. \quad (19)$$

Для случая же, когда  $l_0 \ll V\sqrt{\lambda L} \ll L_0$ , получим, распространяя интегрирование в (18) до бесконечности:

$$\bar{\chi}^2 = 0,56 k^{7/3} \int_0^L C_n^2(r) (L-x)^{5/3} dx. \quad (20)$$

Исследуя общее выражение (15) для  $B_A(\rho)$ , можно убедиться в том, что в случае, когда  $V\sqrt{\lambda L} \ll l_0$ , масштаб корреляции флуктуаций амплитуды волны имеет порядок  $l_0$ , а в случае, когда  $l_0 \ll V\sqrt{\lambda L} \ll L_0$ , он совпадает по порядку величины с  $V\sqrt{\lambda L}$ . При изменении вида функции  $C_n^2(r)$  масштаб корреляции флуктуаций меняется незначительно.

Для структурной функции флуктуаций фазы волны в случае, когда  $\Phi_n(x)$  задается формулой (8), можно получить следующие выражения:

а) Случай  $\sqrt{\lambda L} \ll l_0$ :

$$D_S(\rho) = 3,44 k^2 l_0^{-1/3} \rho^2 \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) dx \quad (\text{при } \rho \ll l_0); \quad (2)$$

$$D_S(\rho) = 2,91 k^2 \rho^{5/3} \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) dx \quad (\text{при } \rho \gg l_0). \quad (2)$$

б) Случай  $l_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll L_0$ :

$$D_S(\rho) = 1,72 k^2 l_0^{-1/3} \rho^2 \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) dx \quad (\rho \ll l_0); \quad (25)$$

$$D_S(\rho) = 1,46 k^2 \rho^{5/3} \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) dx \quad (l_0 \ll \rho \ll \sqrt{\lambda L}); \quad (24)$$

$$D_S(\rho) = 2,91 k^2 \rho^{5/3} \int_0^L C_n^2(\mathbf{r}) dx \quad (\sqrt{\lambda L} \ll \rho \ll L_0). \quad (25)$$

(Формула (25) практически имеет место уже при  $\rho \approx \sqrt{\lambda L}$ .)

Вклад различных неоднородностей в флуктуации фазы волны не зависит от координат этих неоднородностей, а их вклад в флуктуации амплитуды волны растет вместе с их расстоянием от точки наблюдения.

Формулы (20) и (25) можно использовать для объяснения некоторых особенностей мерцания звезд. В системе координат с центром в точке наблюдения

$$\bar{\chi}^2 = 0,56 k^{7/6} \int_0^L C_n^2(z) z^{5/6} dz \quad (l_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll L_0); \quad (26)$$

$$D_S(\rho) = 2,91 k^2 \rho^{5/3} \int_0^L C_n^2(z) dz \quad (\rho \ll L_0). \quad (27)$$

Интегралы в (26) и (27) можно распространить до бесконечности (при этом в условии  $l_0 \ll \sqrt{\lambda L} \ll L_0$  под  $L$  следует понимать величину, имеющую порядок толщины слоя атмосферы, в котором существуют заметные флуктуации показателя преломления).

Величина  $C_n^2(z)$  в атмосфере максимальна вблизи поверхности Земли (в слое порядка нескольких сотен метров)<sup>(2)</sup>, а затем довольно быстро убывает с высотой. Поэтому в интеграл (27) основной вклад дают нижние слои атмосферы. В то же время за счет наличия множителя  $z^{5/6}$  в интеграле (26) вес нижних слоев значительно ослабляется. Таким образом, «дрожание» изображения звезд в телескопах основное влияние оказывают нижние слои атмосферы, а для мерцания звезд существенны более высокие слои. Этот вывод хорошо согласуется с астрономическими наблюдениями<sup>(8,9)</sup>.

Институт физики атмосферы  
Академии наук СССР

Поступило  
4 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Татарский, ДАН, 107, № 2, 245 (1956). <sup>2</sup> В. И. Татарский, Диссертация, Акустич. инст. АН СССР, М., 1956. <sup>3</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 2 (1953). <sup>4</sup> С. М. Рытов, Изв. АН СССР, сер. физ., № 2 (1937). <sup>5</sup> А. М. Яглом, Теория вероятностей и ее применения, 2, в. 3 (1957). <sup>6</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 1 (1949). <sup>7</sup> А. М. Яглом, ДАН, 6, № 6 (1949). <sup>8</sup> F. Gifford, A. H. Mikesell, Weather, 8, 195 (1953). <sup>9</sup> F. Gifford, H. Johnson, A. Wilson, Astr. J., 60, № 5 (1955).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. А. ПЕТРОВ и В. М. ГЛАЗОВ

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ В СТРУКТУРЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА  
ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ ПЕРИОД У ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С РЕШЕТКОЙ ТИПА  $ZnS$

(Представлено академиком И. П. Бардиным 19 XII 1957)

На основании анализа электрических свойств твердых и жидких тел Ф. Иоффе пришел к заключению, что в условиях образования свободных электронов в твердом и жидком состояниях решающую роль играет ближний порядок в расположении атомов, т. е. иными словами, процесс образования свободных электронов в первую очередь связан с химической природой атомов, входящих в состав первой координационной сферы, с геометрией их расположения и абсолютной величиной межатомных расстояний <sup>(1)</sup>. В связи с этим изучение особенностей структуры ближнего порядка приобретает большой интерес в вопросах исследования природы жидкого состояния, также при выяснении природы процессов, сопровождающих кристаллизацию и плавление вещества.

Настоящая работа имеет целью рассмотрение некоторых особенностей изменения структуры ближнего порядка у группы полупроводниковых химических соединений, обладающих структурой типа цинковой обманки.

Исследования, проведенные в работах <sup>(2,4)</sup>, показали, что плавление соединений со структурой типа  $ZnS$  сопровождается резким увеличением плотности и электропроводности. Эти факты свидетельствуют о больших различиях между структурами твердых и жидких кристаллов этих соединений.

В то же время исследование температурной зависимости вязкости соединений  $AlSb$ ,  $GaSb$ ,  $InSb$ , имеющих структуру типа  $ZnS$ , в связи с уравнением А. И. Бачинского

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{c} - \frac{b}{c} \rho$$

где  $\nu$  — вязкость в стоксах;  $b$  и  $c$  — постоянные;  $\rho$  — плотность в  $г/см^3$ ) показали, что в предкристаллизационный период имеют место существенные отклонения от формулы А. И. Бачинского по типу воды, причем эти отклонения выражены гораздо сильнее, чем у типичных металлов <sup>(5,6)</sup>.

Уравнение А. И. Бачинского, как известно, основано на представлении о том, что процесс вязкого течения жидкости и, следовательно, коэффициент вязкости определяется характером взаимодействия между молекулами. Отклонения от этого уравнения в данной жидкости указывают на изменение характера межмолекулярного взаимодействия. Например, в случае воды отклонения от уравнения А. И. Бачинского в предкристаллизационный период связаны с переходом от структуры кварца, характерной для воды выше  $4^\circ$ , к структуре льда-тридимита (ниже  $4^\circ$ ) <sup>(6)</sup>.

У металлов отклонения, очевидно, связаны с подготовкой их к кристаллизации и с образованием областей с упорядоченным строением. Однако, поскольку структура металлов в твердом состоянии и структура ближнего



порядка металлических расплавов различаются относительно незначительно, а по типу связи и совсем не отличаются, то и соответствующие отклонения от формулы А. И. Бачинского для металлов выражены очень слабо.

Сильные отклонения от уравнения А. И. Бачинского у соединений с структурой типа ZnS указывают на существенные изменения характер межмолекулярного взаимодействия в предкристаллизационный период, связанные с соответствующими изменениями в структуре ближнего порядка их расплавов.

Относительно направленности этих изменений представляется возможным сделать некоторые заключения на основании анализа зависимости свободной энергии активации вязкого течения жидкости от температуры. Для этой цели были обработаны полученные нами ранее <sup>(5)</sup> результаты исследования температурной зависимости вязкости для соединений AlSb, GaSb и InSb с помощью уравнения Эйринга. Согласно Эйрингу

$$F_{\text{вязк}} = RT \ln \frac{M\nu}{Nh},$$

где  $F_{\text{вязк}}$  — свободная энергия активации вязкого течения жидкости;  $M$  — молекулярный вес;  $\nu$  — кинематическая вязкость;  $N$  — число Авогадро;  $h$  — постоянная Планка.

Результаты расчета по этой формуле представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, кривые зависимости  $F_{\text{вязк}} - t$  для всех трех соединений отличаются наличием четко выраженного минимума при температурах примерно на 20—50° выше температуры кристаллизации соответствующего соединения.

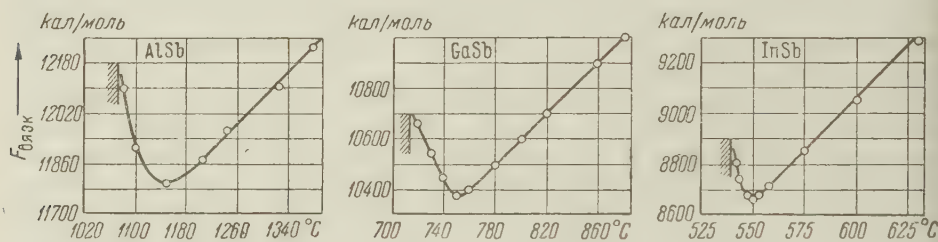


Рис. 1. Зависимость свободной энергии активации вязкого течения от температуры

Рост свободной энергии активации вязкого течения расплавов этих соединений при увеличении температуры легко объясняется с точки зрения изменений, имеющих место при нагреве любой жидкости (увеличение межмолекулярных расстояний, ослабление сил связи между отдельными молекулами жидкости, увеличение числа вакансий и т. д.). Однако при понижении температуры ниже указанных пределов свободная энергия активации вязкого течения расплавов этих соединений также растет. Увеличение  $F_{\text{вязк}}$  в предкристаллизационный период при уменьшении температуры можно объяснить теми изменениями, которые происходят в жидкости в предкристаллизационный период и которые связаны с постепенной перестройкой структуры ближнего порядка жидкости в направлении приближения ее к кристаллической структуре соответствующих твердых соединений.

Поскольку большинство соединений со структурой типа ZnS кристаллизуются с расширением, о чем свидетельствуют данные по температурной зависимости плотности их <sup>(4)</sup> и, следовательно, в твердом состоянии имеют значительно более рыхлую структуру, чем в жидком, то очевидно, что изменения в структуре ближнего порядка в предкристаллизационный период у этих соединений направлены в сторону уменьшения координационного числа и, в соответствии с этим, — уменьшения плотности. Именно этим и можно объяснить увеличение свободной энергии активации вязкого течения при понижении температуры, так как очевидно, что включение че

ицы жидкости, окруженной меньшим числом ближайших соседей, в процессе вязкого течения при прочих равных условиях легче, чем для частицы, окруженной большим числом соседей.

В соответствии с указанными изменениями в структуре ближнего порядка должен меняться и характер связи. Очевидно, в предкристаллизационный период у химических соединений со структурой типа  $ZnS$ , кристаллизующихся с увеличением объема, характер связи при понижении температуры изменяется в направлении уменьшения металличности.

Описанный выше характер изменения свободной энергии активации вязкого течения в зависимости от температуры вытекает непосредственно из характера экспериментальных кривых температурной зависимости кинематической вязкости. В предкристаллизационный период вязкость при весьма значительном понижении температуры возрастает довольно резко. Поэтому влияние вязкости на изменение свободной энергии в этом температурном интервале преобладает над влиянием температуры, в результате чего свободная энергия растет при понижении температуры. С точки зрения физической сущности протекающих явлений эти факты объясняются тем, что вязкость увеличивается за счет увеличения сил связи и образования комплексов с упорядоченной структурой, свободная же энергия растет за счет уменьшения числа атомов в первой координационной сфере.

На основании изложенного можно сделать следующий вывод: при понижении температуры в предкристаллизационный период у химических соединений типа  $ZnS$  имеют место значительные изменения в строении ближнего порядка, направленные в сторону уменьшения координационного числа приближения структуры жидкости к структуре, присущей этим соединениям в твердом состоянии. Можно полагать, что при переохлаждении указанные изменения отсутствуют, о чем свидетельствует отсутствие довольно резкого подъема на экспериментальных кривых температурной зависимости вязкости при температурах, близких к равновесным температурам кристаллизации <sup>(7)</sup>.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Ф. Иоффе, Юбилейн. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции, Изд. АН СССР, 1, 1947, стр. 305. <sup>2</sup> А. И. Блум, Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, ЖТФ, 21, в. 2 (1951). <sup>3</sup> А. И. Блум, А. Р. Регель, ЖТФ, 21, в. 3 (1951). <sup>4</sup> Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, ЖТФ, 22, в. 8 (1952). <sup>5</sup> В. М. Глазов, Д. А. Петров, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1958). <sup>6</sup> Е. Г. Швидовский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, М., 1955. <sup>7</sup> Д. А. Петров, В. М. Глазов, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1958).





Академик А. А. БАЛАНДИН, О. К. БОГДАНОВА и А. П. ЩЕГЛОВА

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПРЕНА ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПЕНТЕНОВ

Решение проблемы полимеризации изопрена и получение изопренового каучука со свойствами, превосходящими натуральный каучук, выдвигают задачу разработки метода синтеза изопрена. Наиболее дешевым и перспективным сырьем для получения изопрена может служить нефть и продукты ее переработки. В нефтяной промышленности имеются значительные запасы изопентана и изопентенов, которые могут быть использованы для получения изопрена путем каталитической дегидрогенизации.

Согласно литературным данным (<sup>1-4</sup>), дегидрогенизация изопентенов с разбавлением водяным паром проводится при температуре 635—650°, скорости пропускания 319—476 объемов на объем катализатора в час и разбавлении водяным паром в отношении 1 : 7,5—18,8 объемов. Выходы изопрена при этом оставляют 35% на пропущенные и 65—74,5% на разложенные изопентены. Реакция проводится в течение часа, и 1 час—регенерация катализатора.

Мы изучали каталитическую дегидрогенизацию изопентенов. Для нахождения оптимальных условий реакции опыты проводились при разных температурах и скоростях подачи изопентенов и при разбавлении водяным паром. Водяной пар, как разбавитель, обладает тем преимуществом, что наряду с понижением парциального давления углеводорода может служить теплоносителем, его легко отделить от продуктов реакции, и, кроме того, водяной пар снимает углистые отложения с катализатора и тем самым значительно удлинняет продолжительность работы катализатора без его регенерации.

Амилены для опытов (смесь изомеров, т. кип. 21—37°) готовились дегидратацией изоамилового спирта над окисью алюминия и очищались разгонкой на колонке 60 т.т. Опыты проводились по проточному методу. Аппаратура такая же, как в (<sup>5</sup>). Исходные углеводороды поступали из баллона. Скорость подачи регулировалась игольчатым вентилем и контролировалась по реометру. Перед поступлением в печь пары изопентенов насыщались в сатураторе водяным паром в нужном соотношении. Продукты реакции, проходящие из печи, поступали в приемник с обратным холодильником, где пары воды конденсировались и собирались в ловушке, помещенной в сосуде Дьюара и охлаждаемой смесью CO<sub>2</sub> в ацетоне. Отходящий газ собирался в газометре над насыщенным раствором NaCl. Объемы газа приводились к н. т. д. Собранный газ анализировался на видоизмененном аппарате Орса — Егера. Содержание изопрена в катализате определялось по малеиновому ангидриду. Сумма непредельных и предельных углеводородов определялись в газовой фазе, полученной путем испарения навески катализата в токе азота в цилиндрический газометр над насыщенным раствором NaCl. Концентрацию углеводородов в газе поддерживали не превышающей 15—16% — для избежания их конденсации.

Было исследовано влияние температуры, скорости подачи и степени разбавления парами воды на выход изопрена. Результаты опытов по влиянию температуры (540—635°) на дегидрогенизацию при различных скоростях пропускания приведены в табл. 1. При повышении температуры от 540

Дегидрогенизация изопентенов при различных температуре и объемной скорости пропускания

№ опыта	Температура, °C	Скорость подачи изопентенов, мл/л·час	Разбавление парами воды $\frac{C_5H_{10}}{H_2O}$ вес	Выход изопрена*, вес. % от пропущ. изопентена	Анализ газа, объемн. %					
					CO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
57	540	5000	1:2,7	18,4	1,8	0,8	—	95,2	2,2	—
96		6050	1:2,2	14,3	2,2	0,8	—	94,4	2,6	—
88		6500	1:2,9	12,3	1,0	0,8	—	95,4	2,7	—
63	560	3500	1:3,0	21,2	2,8	0,4	0,4	93,8	2,6	—
66		4400	1:2,9	22,9	2,6	0,6	0,4	94,0	2,4	—
93		6500	1:2,5	19,4	2,6	0,6	0,4	94,2	2,2	—
84		8500	1:3,0	14,9	2,2	0,6	0,2	94,6	2,3	—
61	580	3900	1:2,9	25,7	4,8	0,5	0,8	89,6	4,4	—
65		4700	1:2,4	26,4	4,6	0,4	0,4	90,2	4,3	—
47		5600	1:2,9	27,4	3,8	0,8	0,2	92,0	3,2	—
85		7200	1:3,2	24,5	3,0	1,2	0,2	92,0	3,5	—
92		8100	1:2,2	25,6	2,4	1,0	0,2	94,0	2,3	—
58	600	4920	1:2,6	30,6	6,3	2,6	1,6	86,4	2,1	1,0
43		6700	1:3,0	31,5	4,0	0,8	0,2	91,4	3,7	—
91		7300	1:2,4	31,4	3,4	0,8	0,2	92,0	3,6	—
83		7800	1:3,0	30,0	3,0	0,8	0,1	93,0	3,1	—
55	620	5560	1:2,5	29,1	6,4	1,2	1,2	81,6	6,1	2,4
81		6660	1:3,2	32,8	6,4	1,4	0,6	85,6	5,8	—
103		7900	1:2,5	35,8	5,6	0,6	0,6	87,6	5,4	—
95		8100	1:2,2	36,4	6,0	1,0	0,6	86,8	5,6	—
50	635	5800	1:2,4	26,4	8,2	2,3	2,3	72,2	12,1	2,8
156		6370	1:2,9	25,5	7,6	2,7	2,1	73,2	12,0	2,4
112		8000	1:2,3	26,2	6,4	1,2	1,2	79,2	10,0	2,0

\* Выходы изопрена на прореагировавшие изопентены в зависимости от скорости пропускания составляли: при 540° 95—97 вес.%; при 560° 93—96 вес.%; при 580° 90—94 вес.%; при 600° 88—93 вес.%; при 620° 84—90 вес.%; при 635° 74—84 вес.%.

до 600° и скорости пропускания ~5000 мл/л·час выходы изопрена возрастают с 18,4 до 30,6%. При той же скорости пропускания при 620° выходы

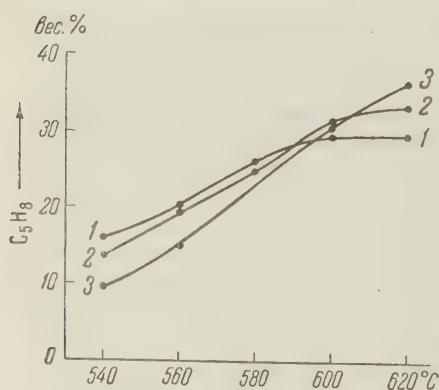


Рис. 1. Влияние температуры на выход изопрена при различной скорости пропускания: 1 — 5600 мл/л·час, 2 — 6700 мл/л·час, 3 — 7900 мл/л·час

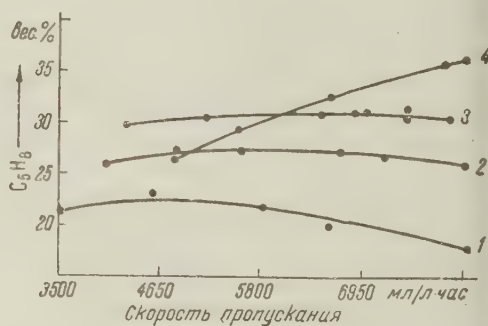


Рис. 2. Влияние скорости пропускания на выходы изопрена при различной температуре: 1 — 560°, 2 — 580°, 3 — 600°, 4 — 620°

изопрена составляют 29%, при 635° 26,4%. На рис. 1 показана зависимость выходов изопрена от температуры.

Влияние скорости подачи на процесс изучалось в том же интервале температур при варьировании скорости подачи изопентенов от 3500 до 298

100 мл/л·час. Из табл. 1 видно, что при 540—560° максимум выходов изопрена сдвигается в сторону меньших скоростей. При температуре 580—600° варьирование скорости пропускания от 4300 до 7800 мл/л·час мало сказывается на выходах изопрена; при 600° выходы изопрена изменяются от 29,7 до 31,4 % на пропущенные и от 88 до 92 % на прореагировавшие изопентены (рис. 2).

С повышением температуры максимум выходов сдвигается в сторону больших скоростей подачи, так как с увеличением температуры термическое превращение изопрена значительно ускоряется. При скорости подачи 8100 мл/л·час и при 620° выход изопрена достигает 36,4 % на пропущенные изопентены.

Для выяснения влияния степени разбавления парами воды на процесс были проведены две серии опытов при 560 и 580° и скорости подачи 6500 мл/л·час. Разбавление изопентенов парами воды варьировалось от 1 : 1,2 до 1 : 4,2 (по весу).

Как видно из рис. 3, максимум на кривых соответствует разбавлению изопентенов парами воды в отношении 1 : 2,3—3,3 (по весу). С уменьшением степени разбавления возрастает образование легких углеводородов и CO<sub>2</sub> и снижается выход изопрена. В опытах, проведенных без разбавления, выходы изопрена составляют всего лишь 8,6 % при 580° и 7,4 % при 560°.

Таким образом, лучшими условиями для дегидрогенизации изопентенов в изопрен являются: температура 580—620°, скорость подачи 5000—8000 мл на литр катализатора в час и разбавление парами воды в отношении 1 : 2,3—3,3 (по весу). Процесс можно вести длительное время без регенерации катализатора.

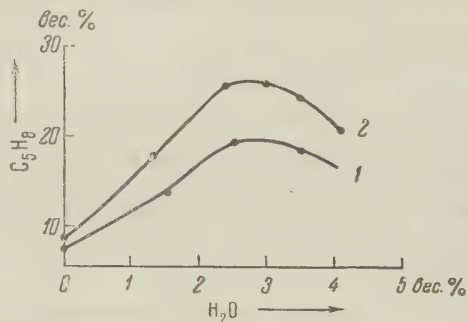


Рис. 3. Влияние степени разбавления парами воды на выход изопрена при температуре: 1 — 560°, 2 — 580°

Таблица 2

Дегидрогенизация изопентенов при температуре 600°, скорости подачи 7000 мл/л·час и разбавлении парами воды в отношении 1 : 3 (по весу)

Пропущено C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , г	Собрано катализатора, г	Состав продуктов реакции, вес. % на пропущенные изопентены								Степень превращения, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , %	Выход изопрена на прореагир. C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> , вес. %	Собрано газа, л (н. т. д.)	Анализ газа, об. %				
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>				CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
46,3	45,8	0,29	0,3	0,1	1,4	0,2	28,2	69,2	0,5	30,7	91,3	4,9	4,4	0,4	1,6	89,4	4,2
44,4	44,0	0,23	0,3	0,1	1,6	0,2	28,8	68,6	0,2	31,4	91,7	4,8	3,4	0,4	1,0	90,6	4,6

Были проведены также балансовые опыты при 600° и скорости подачи изопентенов 6700—7200 мл/л·час при разбавлении парами воды в отношении 1 : 3 (по весу). Продолжительность опытов была 2—3 часа. Результаты представлены в табл. 2. Контактный газ состоит из водорода (89—90 %) с небольшим количеством CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,4 %) углеводородов C<sub>4</sub> (1,6 %) и CH<sub>4</sub> (4,2 %). Степень разложения изопентенов за проход 30—31,5 %. Наряду с основной реакцией дегидрогенизации изопентенов в изопрен с выходом 28,8—28,2 % на пропущенные и 91,3—91,7 % на разложенные изопентены, протекает реакция дегидрогенизации с образованием бутилена и бутадиена (в сумме 1,6 %), гидрирование изопентенов в изопентан (0,4 %) и разложение изопрена с образованием легких газов и углекислоты (0,3 %). Углекислота образуется в результате взаимодействия углистых отложений на катализаторе с водяным паром по реакции:  $C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$ .

Изучалась также кинетика реакции дегидрогенизации изопентенов в изопрен. Опыты проводились в интервале температур 530—590, со скоростью



пропускания 7000 мл/л·час при разбавлении парами воды в отношении 1 : 3 (по весу). Нами найдено, что при 560° адсорбционные коэффициенты изопентена и продуктов реакции — водорода и изопрена, рассчитанные по формуле (5):

$$z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1},$$

относятся как 1 : 0,8 : 3,55, т. е. изопрен адсорбируется на каталитически активной поверхности сильнее, чем изопентен, а водород адсорбируется почти так же, как изопентен; с повышением температуры относительный адсорбционный коэффициент водорода не изменяется, а изопрена уменьшается до 2,8 при 580°. Константа скорости реакции, рассчитанная по формуле (5):

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{[A_1]}{[A_1] + z_2 [A_2] + z_3 [A_3]},$$

изменяется от 4,3 мл/мин при 530° до 12,25 мл/мин при 590°. Энергия активации реакции дегидрогенизации равна 23,3 ккал/мол.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
7 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

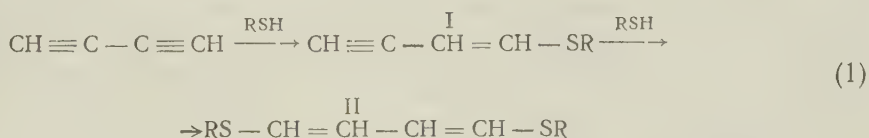
- <sup>1</sup> A. Grosse, Ch. E. Morrell, J. M. Mavity, Ind. and Eng. Chem., **32**, 309 (1940). <sup>2</sup> J. M. Mavity, E. E. Zetterholm, Trans. Am. Inst. Chem. Engs., **40**, 473 (1944). <sup>3</sup> USA Pat. 2440471 (1948); Chem. Abstr., **42**, 5464 (1948). <sup>4</sup> USA Pat. 2442319 (1948), Chem. Abstr., **42**, 6106 (1948). <sup>5</sup> А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 497; **1955**, 723.

А. В. БОГДАНОВА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и Г. И. ПЛОТНИКОВА

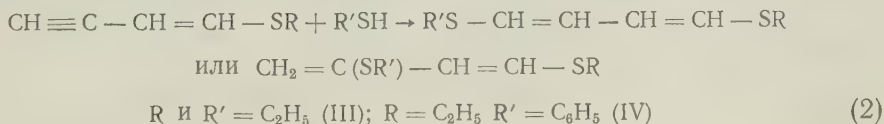
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЦЕТИЛЕНА С ЭТИЛМЕРКАПТАНОМ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 8 I 1958)

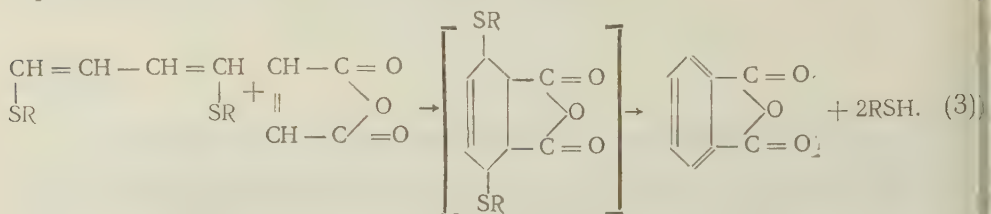
Синтезы на основе диацетиленов дали возможность получить ряд этинилвиниловых эфиров (<sup>1,3</sup>), интересных с точки зрения своей реакционной способности и получения из них 1-алкоксибутадиенов-1,3 (<sup>4</sup>). В этих работах показано, что спирты жирного и гидроароматического рядов гладко взаимодействуют с диацетиленом, образуя соответствующие этинилвиниловые эфиры и ацетали бутиналя типа  $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$  и  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OR})_2$ . Было интересно изучить также взаимодействие диацетиленов с меркаптанами. По этому вопросу в литературе имеется лишь патент (<sup>5</sup>) с описанием реакции диацетиленов с бутилмеркаптаном и бензилмеркаптаном. Единственными продуктами, выделенными авторами, были соответствующие этинилвиниловые эфиры. Взаимодействие диацетиленов с меркаптанами мы изучали на примере наиболее доступного этилмеркаптана, реакция которого с диацетиленом не описана. Оказалось, что взаимодействие этилмеркаптана с диацетиленом происходит уже при небольшом нагревании смеси, а под влиянием щелочи оно начинается при комнатной температуре и сопровождается саморазогреванием. Присутствие нитрила азоизомасляной кислоты почти не вызывало дополнительного инициирования реакции, что указывает на то, что первая стадия взаимодействия диацетиленов с меркаптанами происходит в основном по ионному механизму. Реакция следует схеме (I) и, в зависимости от отношения исходных веществ и температуры, сопровождается образованием этинилвинилтиоэтилового эфира и продукта присоединения двух молекул меркаптана (II), имеющего бутадиеновое строение



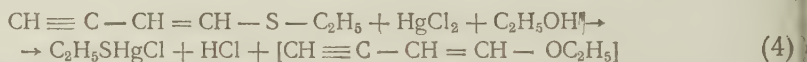
Взаимодействие протекает ступенчато, что доказывается возможностью протекания второй стадии самостоятельно и с другим меркаптаном. Однако присоединение меркаптана к этинилвинилтиоэтиловому эфиру может протекать под влиянием различных реагентов и факторов: щелочи, HCl, радикальных инициаторов и нагревания. В двух последних случаях реакция дает большие выходы конечного продукта, что свидетельствует о том, что процесс присоединения меркаптана к этинилвинилтиоэтиловому эфиру по радикальному механизму протекает более охотно, чем по ионному. При этом главными продуктами реакции являются дитиоалкилбутадиены-1,3:



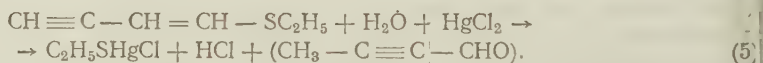
Об этом свидетельствует тот факт, что продукты, полученные по ионному и радикальному механизмам, реагировали с малеиновым ангидридом, образуя аддукты диенового синтеза, отщепляющие при реакции две молекулы меркаптана с образованием фталевого ангидрида:



Некоторое отличие физических констант и большая экзальтация молекулярной рефракции у продукта присоединения двух молекул меркаптана к диацетилену, по-видимому, объясняется наличием изомерных соединений, среди которых, кроме соединений с бутадиеновой структурой, возможны и другие изомерные продукты. Для доказательства строения выделенных продуктов был применен метод сулемового титрования, предложенный одним из нас и Прилежаевой (<sup>6,7</sup>) для определения винилтиоалкиловых эфиров. Этилвинилтиоэтиловый эфир реагирует со спиртовым раствором сулемы с количественным образованием этилмеркаптомеркурхлорида, эквивалентного количества HCl и, по-видимому, этилвинилэтилового эфира, по уравнению (4)



и, следовательно, этот метод может применяться для количественного определения этилвинилтиоалкиловых эфиров. Действие водного раствора сулемы на этилвинилтиоэтиловый эфир и продукт с двумя меркаптогруппами приводит к неполному разложению исходных веществ. Этилмеркаптомеркурхлорид и HCl выделены при этом в среднем на 40 и 60%, соответственно.



**Взаимодействие диацетилена с этилмеркапттаном.** В реакционный прибор, снабженный мешалкой и обратным холодильником, соединенным со змеевиковой ловушкой, помещался 2% раствор едкого кали в 26,1 г этилмеркапттан (т. кип. 36—36,5°) и 20 мл диоксана. При 65—70° поглощено 7 г диацетилена, после чего масса перемешивалась при этой же температуре еще 1 час. По окончании реакции смесь промывалась несколько раз водой, высушивалась над поташем и разгонялась в вакууме:

I фракция 47—50°/8 мм 9,1 г;

II фракция 112—120°/5 мм 4,6 г;

Остаток 1,9 г.

Фракция I представляла собой этилвинилтиоэтиловый эфир с т. кип. 65—65,5°/17 мм;  $n_D^{20} = 1,5468$ ;  $d_4^{20} = 0,9516$ . Найдено  $MR_D = 37,38$ ; вычислено для  $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$   $MR_D = 35,35$ . Выход 58,1% от теории.

Найдено %: C 64,02; 64,32; H 7,29; 7,18; S 27,96  
C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>S. Вычислено %: C 64,23; H 7,19; S 28,58

Фракция II после двукратной перегонки имела следующие константы: т. кип. 116,0°/5 мм;  $n_D^{20} = 1,5853$ ;  $d_4^{20} = 1,0193$ . Найдено  $MR_D = 57,34$ ; вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$   $MR_D = 54,15$  и представляла собой продукт присоединения двух молекул меркапттан к диацетилену (II). Выход 18,8% от теории.

Найдено %: C 54,86; 54,86; H 7,78; 7,94  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено %: C 55,12; H 8,09



Продукт не показывал реакции на ацетиленовую связь с аммиачным раствором  $\text{AgNO}_3$ , а при добавлении избытка раствора сулемы оба выделенных продукта показывали кислую реакцию с метилоранжем. В табл. 1 собраны опыты, проведенные в различных условиях.

Разложение эти-  
нилвинилтиоэтило-  
вого эфира (I) и про-  
дукта с двумя мер-  
капто-группами (II)  
спиртовым раство-  
ром сулемы. В кони-  
нескую колбу помещалась  
навеска вещества и 6—7 мл  
20% раствора сулемы в эти-  
ловом спирте (с содержа-  
нием сулемы в 2,2 раза  
превышающим теоретиче-  
ски необходимое по урав-  
нению (4)). Сейчас же вы-

падал светлый осадок, который при стоянии раствора в течение суток осе-  
дал на дно. Содержимое колбы разбавлялось 25 мл дистиллированной  
воды и оттитровывалось 0,1N NaOH в присутствии метилоранжа. После  
титрования осадок этилмеркаптомеркурхлорида отфильтровывался через  
стеклянный взвешенный фильтр, промывался горячим ксилолом и высуши-  
вался в вакуум-эксикаторе. Выделенный этилмеркаптомеркурхлорид не  
плавился при нагревании до 200° и разлагался около 320° <sup>(5)</sup>. Результаты  
титрования и выход этилмеркаптомеркурхлорида показаны в табл. 2.

Таблица 2  
Количественное определение этинилвинилтиоэтилового эфира

№№ п.п.	Навеска эфира в г	Израсходовано 0,1 N NaOH в мл	Найдено тиоэфира в % от теории	Выход этилмеркаптомер- курхлорида	
				в г	в % от теории
1	0,2042	18,20	99,91	0,52	96,1
2	0,2076	18,56	100,2	0,53	96,5

Гидролиз этинилвинилтиоэтилового эфира и  
продукта с двумя меркапто-группами в присут-  
ствии сулемы. Навеска вещества смешивалась с избытком 5,5%-го  
раствора сулемы в воде. Тотчас же наблюдалось выпадение светлого осадка  
этилмеркаптомеркурхлорида и образование темной смолистой массы, оседа-  
ющей на стенках колбы. После продолжительного стояния раствор оттит-  
ровывался 0,1N NaOH, после чего осадок отфильтровывался и тщательно  
промывался ацетоном для удаления смолы, высушивался и взвешивался.  
Выделенный этилмеркаптомеркурхлорид не плавился при нагревании до  
230°. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Взаимодействие этинилвинилтиоэтилового  
эфира с этилмеркаптаном и тиофенолом. Реакция  
проводилась в запаянных ампулах или в колбе, при разных температу-  
рах и под влиянием различных реагентов (табл. 4).

Полученный под влиянием нитрила азоизомасляной кислоты продукт с  
двумя меркапто-группами (II) имел следующие константы: т. кип. 120,0°/5 мм;  
 $n_D^{20}=1,6062$ ,  $d_4^{20}=1,0134$ ;  $MR_D=59,29$ . Вычислено для  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$   $|\text{f}|=54,15$ .

Найдено %: С 55,26; 55,12; Н 8,28; 8,16; S 36,59; 36,65  
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2$ . Вычислено %: С 55,12; Н 8,09; S 36,78.

Таблица 3

Гидролиз этинилвинилтиоэтилового эфира и дитиоэтилбутадиена-1,3  
в присутствии сулемы

№№ п. п.	Навеска в г	Израсход. 0,1 N NaOH в мл	Найдено в % от теории		Выход этилмеркаптомер- курхлорида	
			эфира	бутадиена	в г	в % от теор.
1	0,2114	7,81	41,4	—	0,26	46,4
2	0,1942	7,31	42,2	—	0,25	48,1
3	0,1832	6,90	—	32,38	0,40	64,0
4	0,1856	7,01	—	32,46	0,41	64,8

Константы выделенного дитио(этилфенил)бутадиена-1,3 (III). Т. кип. 165,0 — 165,2°/2,5 мм;  $n_D^{20} = 1,6697$ ;  $d_4^{20} = 1,0990$ ;  $MR_D = 76,56$ . Вычислено для  $C_{12}H_{14}S_2$   $MR_D = 69,02$ .

Найдено %: С 64,79; 64,64; Н 6,36; 6,32; S 29,20; 29,30  
 $C_{12}H_{14}S_2$ . Вычислено %: С 64,81; Н 6,34; S 29,51

Таблица 4

Взаимодействие этинилвинилтиоэтилового эфира с этилмеркаптаном и тио-  
фенолом

№№ п. п.	Реагент	Температура опыта в °С	Время опыта	Выход продук- та II, % от теории
1	1 капля HCl	20	5 час.	52,2
2	2 капли HCl	20	месяц	54,5
3	1 капля HCl; гидрохинон	70	5 час.	45,1
4	2% КОН	80	6 »	58,8
5	0,5% нитрила	80	6 »	99,2
6	0,5% »	20	месяц	94,0
7	Нет	80	6 час.	90,9
8	0,5% нитрила с тиофенолом	20—70	1 »	95,0*

\* Продукт III.

Конденсация с малеиновым ангидридом. Из 12,6 г продукта присоединения этилмеркаптана к этинилвинилтиоэтиловому эфиру (II) и 7,8 г малеинового ангидрида в растворе 35 мл бензола при нагревании до 130° в течение 10 час. получено 4,6 г (69,4% от теории) фталевого ангидрида, который плавился при 130,5° (из петролейного эфира) и не давал депрессии при плавлении с чистым препаратом. В литературе т. пл. 131,6°<sup>(8)</sup>.

Найдено %: С 65,14; 64,94; Н 2,93; 2,82  
 $C_8H_4O_3$ . Вычислено %: С 64,87; Н 2,72

Из бензольной фракции был выделен этилмеркаптан в виде 2,4-динитро-фенилэтилсульфида с т. пл. 114°; депрессии при плавлении смешанной пробы не было. В литературе т. пл. 115°<sup>(9)</sup>. Из продукта III также получен фталевый ангидрид.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
7 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Franke, K. Seeman, пат. ГФР 871006, 1953. <sup>2</sup> М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, **114**, 1250 (1957). <sup>3</sup> М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 6. <sup>4</sup> М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1141. <sup>5</sup> W. Franke, K. Weissbach, W. Dietrich, H. Weber, Герм. пат. 859 307, 1952. <sup>6</sup> М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 517. <sup>7</sup> М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 526. <sup>8</sup> Словарь органических соединений, **3**, 1949, стр. 475. <sup>9</sup> В. Хиккинботтом, Реакции органических соединений, 1939, стр. 169.

С. А. БРУСИЛОВСКИЙ

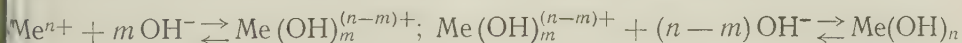
# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРООКСИ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 7 I 1958)

При выяснении генезиса месторождений урановых руд и при постановке поисковых работ гидрогеохимическим методом необходимо знание условий осаждения соединения урана из различных типов природных вод. Важнейшей формой осаждения являются гидроокиси, так как наиболее распространенные и ценные в промышленном отношении минералы урана, относящиеся к группе окислов: уранинит, урановая смолка и урановые черни — в низкотемпературных условиях выделяются из водных растворов и неизбежно проходят через стадию гидроокисей. В настоящей работе приведены результаты исследований, законченных в 1955 г. и посвященных условиям осаждения гидроокиси шестивалентного урана.

Гидролиз уранил-иона и осаждение его из растворов щелочами рассматривался в ряде работ (1-15). Были предложены различные схемы гидролиза с участием ионов  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  (3, 14),  $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$  (2) и других полимеров с  $n = 3$  (5, 9),  $n = 4$  (4), вплоть до  $n = 6$  (10). Число гидроксильных групп, входящих в полимерный ион, варьирует от 0 до 5, а заряд иона от +2 до -3. Значительные разногласия и в оценке произведения растворимости  $L_{\text{UO}_2(\text{OH})_n}$ : от  $7,4 \cdot 10^{-12}$ , соответствующего растворимости  $S_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} = 0,16$  г/л (16), до  $2 \cdot 10^{-23}$  (17).

Установим зависимость между величинами pH, при которой начинается осаждение гидроокиси, ее произведением растворимости и исходной концентрацией ионов металла в растворе. С учетом образования растворимых основных солей на первой стадии гидролиза, имеем:



Тогда произведение растворимости, соответствующее реальной схеме диссоциации, равно:

$$L_1 = [\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}] [\text{OH}]^{n-m} \gamma_{\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}} \gamma_{\text{OH}^{n-m}}^{n-m} \quad (1)$$

Используем выражение ионного произведения воды:

$$K'_B = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_B \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Вводя ионные показатели и подставляя в (1) значение  $[\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}$  из (2), получим:

$$\begin{aligned} pL_1 = & p\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+} - (n-m) \text{pH} + (n-m) p K_B - \\ & - \lg \gamma_{\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}} - (n-m) \lg (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}). \end{aligned} \quad (3)$$



Растворимость гидроокиси  $S = [\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}] = \frac{1}{n-m} [\text{OH}^-]$  легко выводится из (3):

$$pS = \frac{1}{n-m+1} [pL_1 + (n-m) \lg(n-m) + \lg \gamma_{\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}} + (n-m) \lg \gamma_{\text{OH}^-}]. \quad (4)$$

«Полное» произведение растворимости  $L_2 = [\text{Me}^{n+}] [\text{OH}^-]^n \gamma_{\text{Me}^{n+}} \gamma_{\text{OH}^-}^n$  имеет в данном случае лишь формальное значение и может быть определено через  $S$ :

$$L_2 = n^n S^{n+1} \gamma_{\text{Me}^{n+}} \gamma_{\text{OH}^-}^n. \quad (5)$$

Логарифмируем и, подставляя  $pS$  из (4), а затем  $pL$  (1) из (3), после приведения подобных членов получаем:

$$pL(2) = \frac{1}{n-m+1} [(n+1) p \text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+} - (n-m)(n+1) p\text{H} + (n-m)(n+1) pK_B - (n-m)(n+1) \lg(n-m) - n(n-m+1) \lg n - (n-m+1) \lg \gamma_{\text{Me}^{n+}} - m \lg \gamma_{\text{OH}^-} - (n-m)(n+1) \lg(\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-})]. \quad (6)$$

Согласно уравнению (3) для нахождения  $L_1$  и  $L_2$  необходимо: а) установить значение  $m$ , которое определяется реальной схемой гидролиза; б) экспериментально установить равновесное  $p\text{H}$ , при котором начинается осаждение; в) использовать значения  $\gamma_{\text{Me}^{n+}}$ ,  $\gamma_{\text{Me}(\text{OH})_m^{n-m+}}$  и  $f = (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-})$ . Ис-

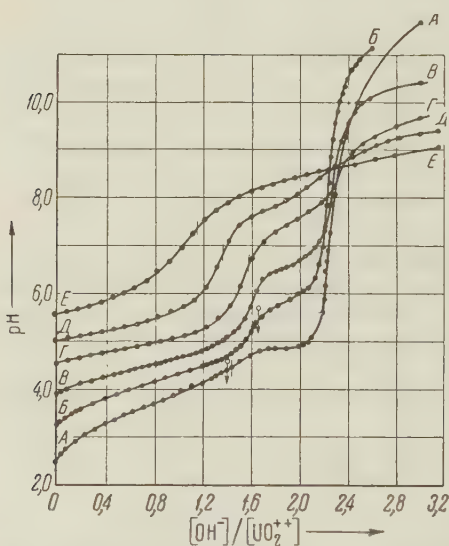


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования раствора  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  гидратом окиси натрия, снятые обычным методом. Концентрации урана  $\text{CuO}_2^{2+}$ : А — 0,1 М, Б — 0,01 М, В — 0,001 М, Г — 0,0001 М, Д — 0,00003 М, Е — 0,00001 М. Крестиками нанесены данные Саттона (0,01 М), стрелки указывают начало визуального осаждения

ходная концентрация ионов металла и ионное произведение воды задаются условиями опыта.

**Методика.** Основным методом работы являлось потенциметрическое титрование перхлоратных растворов солей уранила растворами  $\text{NaOH}$  с измерением  $p\text{H}$  стеклянным электродом. Растворы перхлората уранила готовились из очищенного пероксидным методом  $\text{UO}_3 \cdot 1,96 \text{H}_2\text{O}$  растворением в  $\text{HClO}_4$ . Растворы щелочи, не содержащей карбонатов, получали растворением металлического натрия в обезгаженном бидистилляте ( $p\text{H}$  6,5—6,8). Титрования проводились в токе очищенного от  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  азота в закрытой кювете, установленной на мешалке, имитирующей движение руки при титровании.

Зависимость  $p\text{H}$  начала осаждения гидроокиси от исходной концентрации урана. I серия титрования растворов  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  от 0,1 до 0,00001 М была проведена обычным методом

Полученные кривые (рис. 1) близки к данным Саттона<sup>(5)</sup> и многих других авторов, однако мы не наблюдали постоянства отношения  $[\text{OH}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$ , равного у Саттона 1,66 для всех концентраций, что указывает на неправильность предложенной им схемы гидролиза. Было найдено, что в солях уранила при титровании щелочью начиная с отношения

$[\text{OH}^-]/[\text{UO}_2^{2+}] > 1$  равновесие устанавливается медленно: часами и сутками, так что нельзя применять обычное титрование с отсчетами через 1 мин. Поэтому в дальнейшем применялся следующий метод. В ряде пробирок наливался определенный объем раствора  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , а затем некоторое количество щелочи, так чтобы отношение  $[\text{OH}^-]/[\text{UO}_2^{2+}]$  от первой до последней пробирки менялось от 0 до 3,0; после этого пробирки закрывались, взбалтывались при  $20^\circ$  необходимое время, причем в них периодически измерялось рН и проводились визуальные наблюдения за выпадением осадка. На рис. 2 представлены данные, полученные для 0,1 М исходного раствора. Для других концентраций наблюдается тот же характер изменений. Очевидно, что время как бы «проявляет» титрационную кривую, выявляя на ней четкие горизонтальные участки, соответствующие осаждению гидроокиси уранила и переходу ее в диуранат натрия. Обычные кривые титрования (см. рис. 1) имеют участки, отвечающие метастабильным фазам. Из рис. 3 видно, как меняются условия осаждения в зависимости от исходной концентрации урана. К началу осаждения в растворе присутствуют лишь однозарядные ионы урана, т. е.  $\alpha_n = 1$ .

Определение коэффициентов активности ионов. Поскольку единственные встреченные нами литературные данные Робинсона и Лима<sup>(18)</sup> по коэффициентам активности относятся к более концентрированным растворам солей уранила, эти коэффициенты ( $\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}$  и  $\gamma_{\text{UO}_2\text{OH}^+}$ ) были определены нами экспериментально. Если осаждение гидроокиси уранила протекает в отсутствие комплексообразователей в двух растворах с одинаковой концентрацией урана и с различной ионной силой  $\mu_1$  и  $\mu_i$ , то рН начала осаждения будет различно лишь за счет разных коэффициентов активности. Из уравнения (1) имеем:

$$\lg \gamma_{\text{UO}_2\text{OH}^+}(\mu_i) = \lg \gamma_{\text{UO}_2\text{OH}^+}(\mu_1) + \Delta p[\text{UO}_2\text{OH}^+]_{(\mu_i - \mu_1)} - \Delta p\text{H}_{(\mu_i - \mu_1)} - \Delta \lg (\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-})_{\mu_i - \mu_1} \quad (7)$$

Аналогичное выражение можно получить и для  $\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}$ . Если  $\mu_1$  достаточно мало, первый член уравнения (7) можно рассчитать по формуле Дебая — Поккеля, второй член задается условиями опыта (разбавление),  $\Delta p\text{H}$  определяется экспериментально, а 4-й член вычисляется из табличных данных. Можно показать, что кривые потенциометрического титрова-

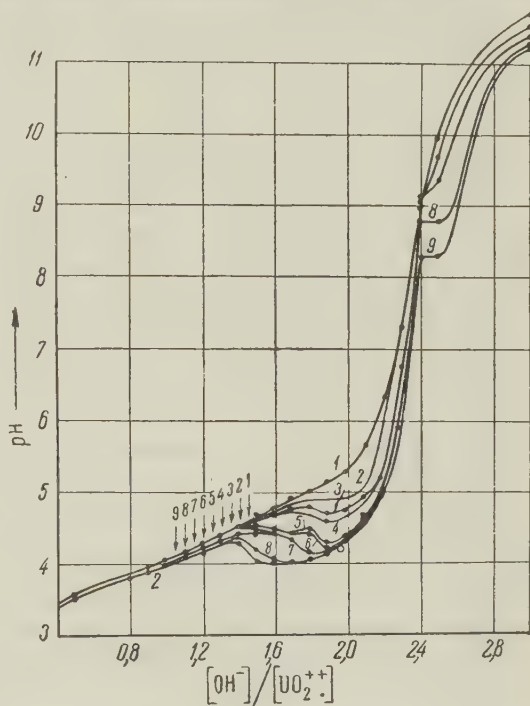


Рис. 2. Изменение кривой потенциометрического титрования 0,1 М раствора  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  гидратом окиси натрия со временем. 1 —  $t = 0$ ; 2 — кривая А рис. 1,  $t = 2$  мин; 3 —  $t = 1$  сут.; 4 —  $t = 3$  сут.; 5 —  $t = 6$  сут.; 6 —  $t = 8$  сут.; 7 —  $t = 13$  сут.; 8 —  $t = 60$  сут.; 9 —  $t = 107$  сут., стрелки — начало визуального выпадения осадков

ния растворов урана с различной ионной силой эквидистантны, что позволяет свести экспериментальное определение  $\gamma_{\text{UO}_2\text{OH}^+}$  и  $\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}$  к потенциометрическому титрованию нейтрализованного до начала осаждения гидроокси раствора перхлората уранила раствором  $\text{NaClO}_4$ , изменяющим ионную силу. Полученные этим методом данные приведены на рис. 4.

Определение произведения растворимости гидроокси уранила. Подстановкой полученных данных в уравнения (1) и

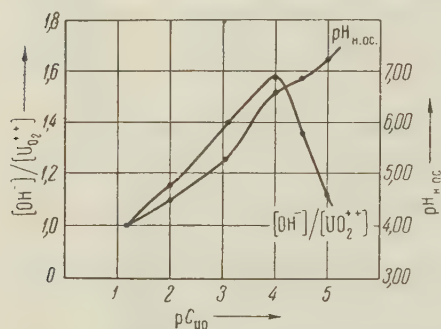


Рис. 3. Зависимость условий осаждения  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  от концентрации урана

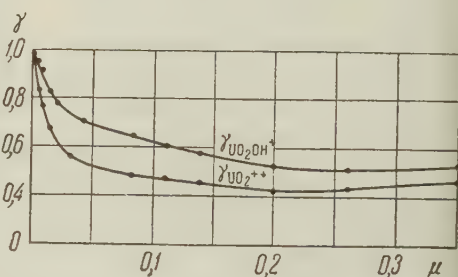


Рис. 4. Зависимость коэффициентов активности  $\text{UO}_2\text{OH}^+$  и  $\text{UO}_2^{2+}$  от ионной силы раствора

(3) были вычислены для гидроокси уранила:  $L_1 = 1,3 \cdot 10^{-11}$ ,  $L_2 = 6 \cdot 10^{-16}$  и  $S = 3,3 \cdot 10^{-4}$  г/л ( $\mu < 0,001$ ) при  $t = 20^\circ$ . Прямые определения  $S_{\text{UO}_2(\text{OH})_2}$  дают завышенные результаты<sup>(16)</sup> вследствие исключительной склонности гидроокси к образованию коллоидных растворов. Для определения температурной зависимости  $L_{\text{UO}_2(\text{OH})_2}$  был определен сдвиг pH начала осаждения гидроокси за счет изменения температуры, и  $L_{t_i}$  вычислено по введенному из (1) уравнению:

$$pL_{t_i} = pL_{t_1} + \Delta p\text{H} - \Delta pK_B + \Delta \lg \gamma_{\text{UO}_2\text{OH}^+} + \frac{1}{2} \Delta \lg (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}). \quad (8)$$

Аналогично определялась температурная зависимость  $L$  (2). Эти зависимости выражаются уравнениями:

$$pL_1 = 12,16 - 0,0141 t, \quad (9)$$

$$pL_2 = 17,65 - 0,2156 t. \quad (10)$$

Полученные в работе данные позволяют рассчитать условия осаждения шестивалентного урана из некоторых типов природных вод.

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Т. S. Britton, J. Chem. Soc. (London), **127**, 2148 (1925). <sup>2</sup> Н. Guiter, Bull. Soc. Chim. France, (5), **13**, 4034 (1946); (5), **14**, 275 (1947). <sup>3</sup> W. E. Harris, J. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., **69**, № 7, 1175, (1947). <sup>4</sup> J. S. Anderson, Nature, **163**, 983 (1949). <sup>5</sup> B. J. Sutton, J. Chem. Soc., **1949**, 275. <sup>6</sup> S. Ahrland, Acta Chem. Scand., **3**, 374 (1949). <sup>7</sup> G. Tridot, Ann. Chim., (12) **5**, 358 (1950). <sup>8</sup> C. Tanford, R. L. Tichenoe, H. A. Young, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4491 (1951). <sup>9</sup> C. A. Wamser, J. Belle, E. Bernsohn, B. Williamson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1020 (1952). <sup>10</sup> S. Ahrland, S. Hietanen, L. G. Sillen, Acta Chem. Scand., **8**, № 10, 1907 (1954). <sup>11</sup> K. H. Gayer, H. Leider, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1448 (1955). <sup>12</sup> B. J. Sutton, J. Inorg. and Nucl. Chem., **1**, № 1—2, 68 (1955). <sup>13</sup> J. E. Picci, F. J. Lopez, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2119 (1955). <sup>14</sup> Н. П. Комарь, В. А. Третьяк, Журн. анал. хим., **10**, в. 4, 236 (1955). <sup>15</sup> Б. П. Никольский, В. Н. Парамасова, М. Д. Морачевская, Журн. неорг. хим., **2**, в. 5, 1194 (1957). <sup>16</sup> Дж. Кауфман, Е. Рабинович, Химия урана, **1**, ИЛ, 1954. <sup>17</sup> В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. <sup>18</sup> R. A. Robinson, C. K. Lim, J. Chem. Soc., **1951**, 1840.



А. А. ВЕРТМАН и член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН

## О ФОРМЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ КРЕМНИЯ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Вопрос о форме существования элементов, растворенных в жидких металлах, несмотря на его большое значение для теории жидкого состояния и для практики металлургического производства, относится к числу наименее изученных. Это объясняется трудностями эксперимента при высоких температурах, а главным образом тем, что большинство исследователей, пытавшихся решить этот вопрос, подходили к нему с позиций формальной термодинамики. Примером может служить работа Даркина<sup>(1)</sup>, который пришел к выводу, что кремний присутствует в расплаве в виде молекул  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , частично диссоциированных на атомы. Однако вычисленное значение теплоты растворения кремния в железе<sup>(1)</sup> находится в противоречии с прямыми термодинамическими измерениями.

Данные о структуре жидких металлов и их сплавов могут быть получены с помощью рентгеновского анализа<sup>(2)</sup>, либо косвенным путем из данных о растворимости газов и отдельных элементов в жидком металле<sup>(3)</sup>. Рентгеновский анализ жидкости при высоких температурах и в широком интервале температур сопряжен с большими экспериментальными трудностями и не свободен от систематических ошибок, затрудняющих интерпретацию получаемых результатов; вследствие этого заключения об особенностях той или иной структуры жидких металлических расплавов не являются однозначными<sup>(4)</sup>. Более простым и не менее надежным является изучение структуры металлических расплавов путем измерения их структурно-чувствительных свойств — электропроводности, вязкости и магнитной восприимчивости. Эти свойства могут быть измерены бесконтактными методами, что имеет решающее значение при высокотемпературных исследованиях.

С целью установления форм присутствия кремния в жидком железе была измерена магнитная восприимчивость жидких сплавов системы Fe — Si (от 0 и до 60 вес.% Si).

Измерения произведены по методу Фарадея на специальной установке<sup>(5)</sup>. Результаты измерений при температуре  $1600^\circ$  представлены в относительных единицах на рис. 1. Из них следует, что магнитная восприимчивость  $\chi$  тем ниже, чем выше степень порядка в растворе. Действительно минимум  $\chi$  отмечен для расплавов, содержащих 34% кремния и соответствующих устойчивому химическому соединению  $\text{FeSi}$ . Этот силицид железа устойчив и в области температуры сталеварения ( $1500\text{—}1700^\circ$ ).

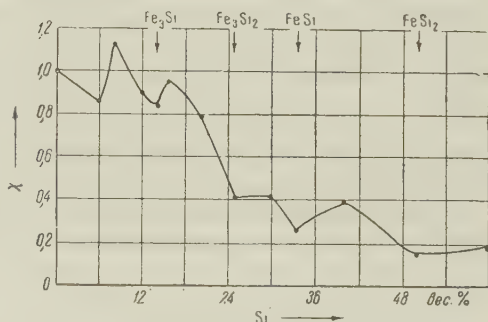


Рис. 1. Изменение магнитной восприимчивости жидких сплавов системы Fe—Si в зависимости от состава при температуре  $1600^\circ$

Наличие FeSi подтверждается также в результате определения других характеристик расплавов железа и кремния. Значение э. д. с. в системе Fe—Si — C резко изменяется при 32,5% кремния <sup>(6)</sup>. При определении поверхностного натяжения в системе Fe — Si <sup>(7)</sup> и межфазного натяжения на границе FeSi — шлак <sup>(8)</sup> обнаружена экстремальная точка, отвечающая сплаву, содержащему 34% кремния. Соединение FeSi, очевидно, настолько прочно, что его присутствие было обнаружено даже при сравнительно грубых измерениях, в результате которых присутствие других структурных образований в расплавах Fe — Si не установлено.

Было отмечено <sup>(9,10)</sup>, что точка Курнакова, характеризующая превращение порядок — беспорядок, лежит в сплавах системы Fe — Si и в сплаве железа, алюминия и кремния близко к температуре плавления, а возможно и выше ее. Действительно, определенная и, видимо, достаточно высокая степень порядка сохраняется даже при перегреве сплавов, содержащих 12—16% кремния, на 150° над линией ликвидуса.

Представляет интерес сравнение результатов магнитного анализа, отражающих структурные изменения в жидкости в зависимости от состава, с химическими свойствами расплавов. По имеющимся данным <sup>(3)</sup>, все изотермы до 1650° растворимости водорода при атмосферном давлении имеют четко выраженный минимум при 34 вес. % кремния, что соответствует минимуму магнитной восприимчивости. Было показано <sup>(11)</sup>, что кривая растворимости азота при 1600° в расплавах железа и кремния и зависимости от их состава проходит через минимум при содержании 13—15% кремния, что также соответствует минимуму магнитной восприимчивости. В дальнейшем с увеличением содержания кремния до 20% растворимость азота повышается, как и магнитная восприимчивость.

В ы в о д ы. 1. Магнитная восприимчивость расплавов системы Fe — Si имеет минимальные значения для составов, отвечающих химическим соединениям: Fe<sub>3</sub>Si; Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>; FeSi и FeSi<sub>2</sub>, — что является прямым доказательством присутствия структурных образований, подобных силицидам, в расплавах.

2. Магнитная восприимчивость в расплавах снижается с увеличением степени порядка. Она минимальна для химических соединений и максимальна для растворов с полным атомным перемешиванием.

3. Структурные изменения в расплавах связаны с их химическими свойствами, в частности с растворимостью газов.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Darken, Trans. AIMME, **140**, 204 (1940). <sup>2</sup> В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, 1956. <sup>3</sup> О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II, 1954. <sup>4</sup> И. В. Радченко, Усп. физ. наук, **61**, в. 2, 249 (1957). <sup>5</sup> А. А. Вертман, А. М. Самарин, Зав. лаб., № 3, 109 (1958). <sup>6</sup> О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, **8**, 1234 (1951). <sup>7</sup> П. В. Гельд, Н. В. Заимских, Н. Н. Серебренников, Ю. П. Никитин, ЖПХ, **25**, 687 (1952). <sup>8</sup> П. В. Гельд, С. И. Попель, Ю. П. Никитин, ЖПХ, **25**, 592 (1952). <sup>9</sup> F. Glaser, W. Ivancik, J. Metals, **10**, 1290 (1956). <sup>10</sup> R. Garrod, L. Hogan, Acta Metal., **2**, 6, 886 (1954). <sup>11</sup> А. М. Самарин, В. П. Федотов, Докл. на 4 конфер. по физ.-хим. основам производства стали, 1957.

И. И. КОРНИЛОВ и Н. Т. ДОМОТЕНКО

# ВЛИЯНИЕ АТОМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИКЕЛЯ

(Представлено академиком А. А. Благодравовым 11 I 1958)

Хром, молибден и вольфрам — элементы VI группы периодической системы Д. И. Менделеева имеют объемноцентрированную кубическую решетку с никелем образуют ограниченные твердые растворы.

Растворимость этих элементов в никеле уменьшается от хрома к молибдену и вольфраму. Она определяется относительным различием атомных диаметров никеля и этих металлов. Различия атомных диаметров этих элементов с атомными диаметрами никеля и их предельная растворимость в никеле следующая:

	Cr	Mo	W
Различие ат. диаметров с ат. диаметр. Ni (в %)	3	12,4	13,3
Предельн. растворим. (в ат.%) <sup>1</sup>			
при темп. эвтектики	50,0	23,0	18,1
" " 700°	40,0	14,9	13,0

Замещение атомов металла-растворителя атомами растворенного вещества вызывает в системе возникновение дополнительных химических связей, упрочняющих решетку металла-растворителя. На это было обращено внимание в работе по физико-химической теории жаропрочности твердых растворов металлов (1).

Различная растворимость хрома, молибдена и вольфрама в никеле, а также различие в их атомном строении должны оказывать различное влияние на свойства никелевых твердых растворов. Установление закономерностей в изменении этих свойств в зависимости от атомной концентрации Cr, Mo и W методами физико-химического анализа и является целью настоящего исследования. Результаты измерения периода решетки никелевого твердого раствора показывают, что при равных атомных концентрациях этих элементов степень искажения кристаллической решетки никеля возрастает по мере перехода от Cr к Mo и W. Эта закономерность соответствует последовательному расположению этих элементов в периодической системе элементов и вытекает из степени различия их атомных диаметров по сравнению с атомным диаметром никеля. Это подтверждается различной сте-

Таблица 1

Параметры решетки чистого Ni и его твердых растворов с 4, 6 и 10 ат. % Cr, Mo и W

	Параметр решетки, Å		Параметр решетки, Å		Параметр решетки, Å
Ni	3,518	с Cr 6 %	3,524	с Cr 10 %	3,528
Тв. раств. Ni:		с Mo 6 %	3,542	с Mo 10 %	3,558
с Cr 4 %	3,522	с W 6 %	3,543	с W 10 %	3,560
с Mo 4 %	3,533				
с W 4 %	3,535				



пению расширения параметра решетки никеля при равных атомных концентрациях Cr, Mo и W (табл. 1).

Как видно из этих данных, наибольшее различие в параметрах решетки имеет место в случаях никелевого твердого раствора с вольфрамом (при концентрациях W 4,6 и 10%) и наименьшее — в твердых растворах никеля с хромом (при тех же концентрациях Cr). Молибден занимает промежуточное положение.

Изучение удельного электросопротивления при тех же атомных кон-

центрациях Cr, Mo и W показало последовательность возрастания также и этой физической константы по мере перехода от хрома к молибдену и от последнего к вольфраму. Далее нами была изучена на сплавах с 4, 6 и 10% Cr, Mo и W твердость этих сплавов при комнатной температуре, при 800 и 1000° (см. табл. 2) и жаропрочность при 800 и напряжении 4 кг/мм<sup>2</sup> и 1000° и напряжении

Таблица 2  
Твердость сплавов Ni с 4, 6 и 10 ат. % Cr, Mo и W (в кг/мм<sup>2</sup>)

Т-ра, °C	Cr			Mo			W		
	4%	6%	10%	4%	6%	10%	4%	6%	10%
20	96	102	124	124	144	166	106	120	142
800	40	46	60	82	98	122	72	84	110
1000	20	22	26	42	51	64	30	36	42

2 кг/мм<sup>2</sup>. Изучение горячей твердости проводилось на приборе, описанном в работе (2), а испытания на жаропрочность производились методом изгиба на центробежной машине (3).

Как видно из данных табл. 2, величины твердости при равных атомных концентрациях и при исследованных температурах повышаются от хрома

к вольфраму и от вольфрама к молибдену. Молибден при всех трех значениях температуры дает максимальное повышение твердости никелевых твердых растворов. Таким образом, в изменении твердости, как одной из

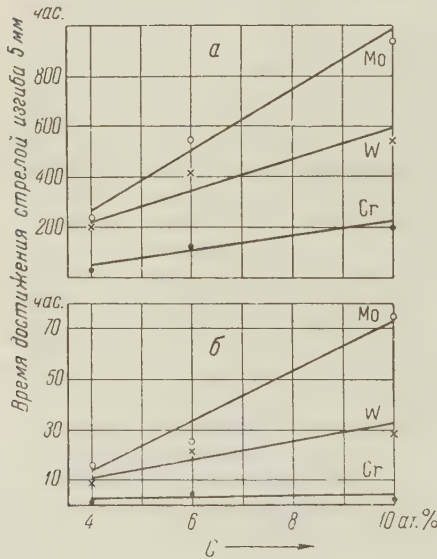


Рис. 1. Зависимость времени достижения стрелы изгиба 5 мм от содержания Cr, Mo и W в никелевом твердом растворе. а — при  $t = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ , б — при  $t = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma = 2 \text{ кг/мм}^2$

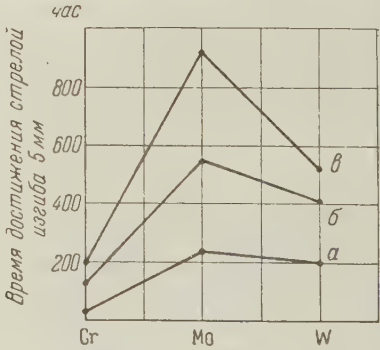


Рис. 2. Влияние хрома, молибдена и вольфрама на прочность никелевого твердого раствора при  $t = 800^{\circ}\text{C}$  и  $\sigma = 4 \text{ кг/мм}^2$ . а —  $C = 4 \text{ ат. \%}$ , б —  $C = 6 \text{ ат. \%}$ , в —  $C = 10 \text{ ат. \%}$

характеристик прочности, последовательность влияния Cr, Mo и W не отвечает их положению в периодической системе элементов. То же самое наблюдается и в изменении жаропрочности (определяемой методом изгиба) в зависимости от концентрации этих металлов в их твердых растворах с никелем. По результатам измерения стрелы изгиба при различном времени

Исследования напряжения построена диаграмма времени достижения стрелы изгиба 5 мм в зависимости от содержания Cr, Mo и W в твердых растворах никеля. Соответствующие кривые для 800 и 1000° представлены на рис. 1. Из анализа этого графика следует, что увеличение концентрации Cr, Mo и W в никелевом твердом растворе приводит к упрочнению сплавов при всех приведенных на графике изотермах. При равных атомных концентрациях взаимодействующего элемента сплавы никеля с молибденом имеют более высокие значения жаропрочности, чем твердые растворы с хромом и вольфрамом. Для достижения стрелы изгиба 5 мм при температуре 800° при напряжении 4 кг/мм<sup>2</sup> для твердого раствора Ni с 10 ат.% Cr требуется 100 час., с 10% W — 500 час., а с 10% Mo — более 900 час.

Результаты этих исследований сведены нами в обобщенную диаграмму (рис. 2), на которой по оси абсцисс отложены взаимодействующие с никелем элементы в той последовательности, в которой они располагаются в VI группе периодической системы элементов, а по оси ординат отложено время достижения стрелы изгиба заданной величины (5 мм) при определении жаропрочности при 800°С и напряжении 4 кг/мм<sup>2</sup>. Из этой диаграммы видно, что при всех трех исследованных концентрациях взаимодействующего с Ni элемента жаропрочность твердых растворов Cr, Mo и W изменяется в той же последовательности, что и твердость при той же температуре. Так же как и для твердости по величине жаропрочности эти элементы могут быть расположены в ряд: Cr → W → Mo.

Различное влияние молибдена и вольфрама на электросопротивление и изменение периода кристаллической решетки твердого раствора, с одной стороны, и на твердость и жаропрочность — с другой, может быть объяснено тем, что на первые два свойства решающее влияние оказывает различие в атомных диаметрах, тогда как на механические свойства — силы химической связи между взаимодействующими атомами в твердых растворах металлов. В последнем случае имеет место индивидуальное влияние элементов на химическое упрочнение твердых растворов никеля.

Понижение жаропрочности сплавов при замене в никелевом твердом растворе молибдена вольфрамом вызвано, вероятно, тем, что силы химической связи между атомами никеля и вольфрама (за счет более сложного строения атомов вольфрама) меньше, чем никеля и молибдена. Эти вопросы требуют дальнейшего исследования.

Военно-воздушная инженерная академия  
им. Н. Е. Жуковского

Поступило  
8 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Корнилов, ДАН, 67, № 6, 1037 (1949). <sup>2</sup> М. Г. Лозинский, Высоко-температурная металлография, 1957. <sup>3</sup> И. И. Корнилов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, 72, 1 (1949).

Б. И. ЛОСЕВ, М. А. ТРОЯНСКАЯ и Э. А. БЫЛИНА

# ДЕЙСТВИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА УГЛИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ И В СРЕДЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 I 1958)

Из работ по радиолизу воды (<sup>1,2</sup>) известно, что под действием ионизирующих излучений в воде в присутствии кислорода воздуха образуются ионы и свободные радикалы, способные вызвать окисление или восстановление веществ, добавленных к облучаемой водной системе. Можно было ожидать, что  $\gamma$ -облучение углей в водной среде приведет к химическим изменениям наиболее реакционноспособной части органического вещества углей и к переходу содержащегося в угле германия в водную среду. Использование окислительных процессов, протекающих при облучении в водной среде, представляет интерес не только для извлечения германия, но и для исследования и идентификации продуктов радиолитического окисления углей.

Облучение углей в водной среде производилось нами в стеклянных ампулах при мощности дозы 200 г/сек и интегральной дозе  $10^8$  г. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{60}$ .

Для исследования мы брали четыре марки углей: бурый уголь Подмосковного бассейна и каменные угли Донецкого бассейна — паровично-жирный (ПЖ), газовый (Г) и коксовый (К). В двух последних марках углей содержание германия незначительно.

После облучения уголь отфильтровывался от воды, и производился анализ на содержание германия в водной среде. Германий определялся по методике, разработанной Украинским Институтом редких металлов. Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Взято, г		Выход германия	
	уголь	вода	$\gamma$ на 1 г угля	% от содерж. в угле
Бурый подмосковный уголь	5	25	2,26	41,0
Уголь ПЖ	3	24	1,6	50,2
Уголь Г	5	25	0,18	5,8
Уголь К	5	20	0,16	13,3

Наибольший выход германия при облучении углей в водной среде был получен из угля марки ПЖ (50,2%) и из бурого угля (41,0%).

Для дальнейшего исследования возможности увеличения выхода германия из углей нами был использован метод хлорирования, который является наиболее важным не только в теоретическом, но и в практическом

отношении в ряде методов извлечения редких и рассеянных элементов из минералов, полиметаллических руд (<sup>3</sup>) и из угля (<sup>4,5</sup>).

При хлорировании в основном используется элементарный хлор. Применение таких сильно хлорирующих соединений хлора, как монохлорид серы-четыреххлористый углерод и др., может значительно расширить возможности этого метода.

Во многих работах по радиационной химии (<sup>6-8</sup>) указывается на то, что при действии на четыреххлористый углерод  $\gamma$ -излучением основным продук-



м радиолиза является свободный хлор. Это явление было использовано нашей работе по извлечению германия из углей в четыреххлористом угле-де. Образцы углей в четыреххлористом угле-роде помещались в ампулы молибденового стекла и запаивались в атмосфере воздуха. Облучение производилось при трех различных интегральных дозах:  $10^6$ ,  $10^7$  и  $10^8$  г. Мощность дозы во всех случаях была 200 г/сек.

После облучения ампулы вскрывались, уголь отделялся от жидкой фазы, и производился анализ на содержание германия как в жидкой фазе, так в угле для получения полного баланса по германию.

Переход германия в жидкую фазу в углях марок Г и К при интегральных дозах облучения  $10^6$  и  $10^7$  г был незначителен. При интегральной дозе в  $10^8$  г выход германия из коксового угля составил 13%, а из газового угля — всего лишь 5,6% от общего содержания элемента в угле.

Более высокие показатели извлечения германия, достигающие 53%, были получены при облучении угля марки ПЖ. В табл. 2 приведены результаты опытов по облучению высушенного угля марки ПЖ в сухом четыреххлористом угле-роде.

Полное извлечение германия было нами получено при облучении высушенного бурого угля в сухом четыреххлористом угле-роде (см. табл. 2).

При интегральной дозе  $10^8$  г весь содержащийся в угле германий переходит в жидкую фазу, откуда он может быть извлечен существующими методами.

Степень извлечения германия из угля зависит не только от дозы облучения, но также и от наличия влаги в системе. Если облучение высушенного бурого угля проводить в невысушенном четыреххлористом угле-роде, то выход германия снижается до 40,3%. При облучении влажного бурого угля (4% влажности) в невысушенном четыреххлористом угле-роде при той же интегральной дозе выход германия составил всего лишь 9,3%. При облучении угля марки ПЖ были получены аналогичные результаты. При облучении высушенного угля ПЖ в сухом четыреххлористом угле-роде выход германия составлял 53%, а в невысушенном четыреххлористом угле-роде выход германия снизился до 12,4%. При облучении той же интегральной дозой ( $10^8$  г) высушенного угля ПЖ во влажном четыреххлористом угле-роде выход германия составил всего лишь 6% от общего содержания.

Наряду с использованием радиолиза четыреххлористого угле-рода для извлечения германия из углей нами наблюдалось повышение растворимости углей в четыреххлористом угле-роде после  $\gamma$ -облучения, что, несомненно, представляет большой интерес с точки зрения химической переработки углей.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
10 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. И. Долин, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 7.
- <sup>2</sup> В. И. Веселовский, Ц. И. Залкин, Н. Б. Миллер, Н. А. Аладжа-ова, там же, стр. 36.
- <sup>3</sup> А. А. Черепнев, Проблемы хлорирования редких рас-сянных элементов, 1940.
- <sup>4</sup> Б. И. Лосев, А. Н. Мельникова, И. Э. Эльпинер, Изд. АН ССР, ОТН, № 9 (1957).
- <sup>5</sup> Б. И. Лосев, И. Э. Эльпинер, А. Н. Мель-никова, ДАН, 114, № 2, 372 (1957).
- <sup>6</sup> А. В. Зимин, З. С. Егорова, Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 241.
- <sup>7</sup> J. W. Schulte, F. Suttle, R. J. Wilhelm, J. Am. Chem. Soc., 75, 2222 (1953).
- <sup>8</sup> P. Günt-er, H. D. Horst, G. Cronheim, Zs. Elektrochem., 34, 616 (1928)

В. О. ЛУКАШЕВИЧ и Л. Г. КРОЛИК

## ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ГИДРАЗОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ С СОЛЯМИ АМИНОВ И СЛАБЫМИ КИСЛОТАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 I 1958)

Хорошо известно, что гидразосоединения бензольного ряда при умеренном нагревании ( $100\text{--}150^\circ$ ) в инертной среде медленно разрушаются с образованием почти исключительно продуктов диспропорционирования\*. Согласно нашим определениям, если к гидразобензолу добавить для поддержания его в расплавленном состоянии равномолекулярное количество азобензола и нагревать эту смесь при  $110^\circ$ , то по прошествии 60 мин., судя по количеству образовавшегося анилина, диспропорционирование гидразобензола составит около 7% теории. Разрушение 2,2'-диметилгидразобензола в присутствии равномолекулярного количества соответствующего азосоединения происходит гораздо медленнее. Почти так же быстро, как гидразобензол, разрушаются изомерные 3,3'- и 4,4'-диметилгидразобензолы (к последнему веществу был добавлен лигроин). Диспропорционирование этих гидразосоединений выражается, соответственно, цифрами: 14,8 и 10,4% теории (см. табл. 1).

В настоящее время мы установили, что в присутствии хлористоводородных солей аминсоединений диспропорционирование гидразосоединений резко ускоряется. Так, например, при нагревании ( $110^\circ$ ) тонко измельченной смеси равномолекулярных количеств гидразобензола и хлоргидрата анилина масса, быстро краснея, переходит в расплавленное состояние, и уже через 15 мин. диспропорционирование гидразобензола достигает 80% реакции. Смесь имеет яркую красноватую окраску, из продуктов перегруппировки удается обнаружить только следы *o*-амино-дифениламина.

Если сократить количество хлоргидрата анилина до 10% от молярного, то разрушение гидразобензола происходит медленнее, но все же после часового нагревания составляет несколько больше 80% (опыт № 2 в табл. 1). При более сильном нагревании ( $140\text{--}160^\circ$ ) частично осмолившаяся масса содержит значительно большие количества продуктов перегруппировки среди них также бензидин (около 2%).

Действие на гидразобензол дихлоргидрата бензидина и хлоргидрата анилина почти одинаково, но монохлоргидрат бензидина действует значительно слабее (опыт № 5 в табл. 1), что объясняется более слабой диссоциацией этой соли, связанной с большей основностью бензидина. Пользуясь тем, что бензидин, анилин и хлоргидрат бензидина представляют собой ряд соединений последовательно убывающей основности, нам удалось получить сравнительно трудно доступные монохлоргидраты бензидина и аналогичные им действием анилина на дихлоргидраты этих оснований в водных растворах. Выходы превышают 85—90% теории.

Механизм описанной реакции состоит в следующем: очень небольшие количества HCl, обусловленные слабой диссоциацией хлористоводородных

\* В нафталиновом ряду, как мы показали, в аналогичных условиях происходит перегруппировка (1).

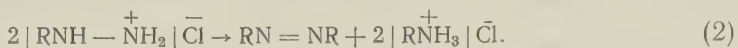
Таблица 1

№ опыта	Исходные вещества		Получено		Возврат гидразосоединений, %	Сумма всех веществ, %
	гидразосоединение (0,005 моля)	соль амина или кислота (0,0005 моля)	моноамин, %	азосоединение, %		
1	Гидразобензол	Анилин-хлоргидрат	3,5	—	—	—
2		Анилин-сульфат	40,7	42,0	13,0	95,7
3		Бензидиндихлоргидрат	3,5	—	—	—
4		(0,00025 моля)	39,6	40,8	17,0	97,4
5		Бензидин монохлоргидрат	28,0	27,7	39,7	95,4
6		Бензойная кислота	25,2	25,1	46,4	96,7
7		Уксусная кислота	17,0	18,2	61,3	96,5
8		Масляная кислота	14,5	15,0	68,1	97,6
9		Анилин-хлоргидрат	0,5	0,8	94,8	96,1
10	3,3'-дихлоргидразобензол		1,0	1,1	—	—
11	4,4'-дихлоргидразобензол	Анилин-хлоргидрат	31,3	33,0	32,2	96,5
12			2,0	3,0	—	—
13	2,2'-диметил-гидразобензол	Анилин-хлоргидрат	46,7	47,2	2,0	95,9
14			0,5	—	—	—
15	3,3'-диметил-гидразобензол	o-Толуидин-хлоргидрат	34,0	35,0	27,4	96,4
16			2,4	—	—	—
17	4,4'-диметил-гидразобензол	Анилин-хлоргидрат	41,1	42,8	12,1	96,0
18			5,2	5,6	—	—
19	2,2'-диметоксигидразобензол	Анилин-хлоргидрат	46,5	48,7	Следы	95,2
20			14,5	15,5	—	—
21		o-Анизидин-хлоргидрат	39,0	40,5	7,5	87,0

солей аминоксоединений при умеренном нагревании, улавливаются гидразосоединением, что приводит к образованию соответствующего хлоргидрата:

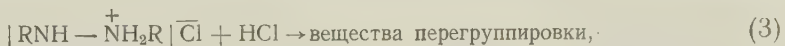


который подвержен диссоциации в большей степени, чем исходные хлористоводородные соли аминоксоединений. На примере хлоргидрата гидразобензола мы показали (<sup>2</sup>), что это вещество, находясь в атмосфере инертного газа, уже при обычной температуре претерпевает окислительно-восстановительное превращение, в результате чего получают азобензол и анилин; при умеренном нагревании этот процесс резко ускоряется:



Реакциями (1) и (2) объясняется образование продуктов диспропорционирования гидразобензола в интересующих нас условиях.

Мыслимо, кроме того, взаимодействие хлоргидрата гидразобензола с HCl:



что неизбежно приводило бы к продуктам перегруппировки. Однако при накоплении в реакционной смеси очень большого избытка гидразосоединения почти на всем протяжении рассматриваемого процесса образование значительных количеств продуктов перегруппировки могло бы иметь место лишь в самом конце, к моменту исчерпания гидразосоединения. В подтверждение только что сказанного можно добавить, что согласно экспериментальным данным, скорость образования монохлоргидрата



гидразобензола (1) значительно больше, чем скорость последующей перегруппировки. Действительно, согласно нашим данным (2), хлоргидрат гидразобензола получается почти количественно при постепенном добавлении НС в раствор эфира к равномолекулярному количеству гидразобензола в эфирном же растворе.

Если учитывать индивидуальные особенности прочих гидразосоединений, то можно считать, что в основном они следуют примеру гидразобензола (см. табл. 1).

Близкие результаты получаются в случаях 2,2'- и 3,3'-диметилгидразобензолов (опыты №№ 15 и 17, табл. 1). Быстрее разрушается более чувствительный к кислотам 4,4'-диметилгидразобензол (опыт № 19) и в особенности 2,2'-диметоксигидразобензол. Диспропорционирование последнего соединения происходит сравнительно быстро даже в отсутствие солей при добавлении же хлоргидрата *o*-анизидина реакционная смесь частично осмоляется, помимо продуктов диспропорционирования образуется дианизидин (опыт № 21). Заслуживает внимания поведение дихлоргидразобензолов: наиболее трудно реагирующий с кислотами 2,2'-изомер остается почти без изменения (опыт № 9); напротив, 4,4'-дихлоргидразобензол, который в обычных условиях гораздо менее чувствителен к кислотам, чем например, гидразобензол, разрушается почти нацело (опыт № 13). Очевидно, что в первом случае равновесие (1) очень сильно смещено влево, так что образование хлоргидрата 2,2'-дихлоргидразобензола практически не имеет места в рассматриваемых условиях; во втором случае полнота разрушения 4,4'-дихлоргидразосоединения объясняется большой скоростью окислительно-восстановительного превращения образовавшегося хлоргидрата гидразосоединения (см. уравнение (2)), что характерно, по-видимому, для всех гидразосоединений с заместителями в пара-положении в гидразогруппе.

Диспропорционирование гидразосоединений катализируется также слабыми кислотами. Было испытано действие на гидразобензол бензойной кислоты (3) ( $K_{\text{дисс}}$  при  $25^\circ = 6,5 \cdot 10^{-5}$ ), уксусной (4) ( $K_{\text{дисс}}$  при  $25^\circ = 1,845 \cdot 10^{-5}$ ) и масляной (5) ( $K_{\text{дисс}}$  при  $25^\circ = 1,55 \cdot 10^{-5}$ ) кислоты в количествах 0,1 мол. по отношению к гидразобензолу. Заметим, что при нормальной температуре полнота превращения гидразобензола, растворенного в ледяной уксусной кислоте, достигается лишь через несколько суток; безводная масляная кислота действует гораздо медленнее. Как и следовало ожидать, диспропорциони-

Таблица 2

№ опыта	Исходные вещества		Температура, °C	Продолжительность опыта	Получено			Сумма всех веществ, %
	гидразосоединение (0,01 моля)	кислота (15 мл)			моноамин, %	азосоединение, %	вещества перегруппировки, %	
1	Гидразобензол	98% уксусная	18—20	10 суток	14,0	15,6	60,5	90,1
2	4,4'-дихлоргидразобензол *	35% соляная	5—10	30 мин.	17,0	20,1	58,2	95,3
3	2,2'-диметилгидразобензол	98% уксусная	18—20	10 суток	6,2	6,4	76,0	88,6
4	4,4'-диметилгидразобензол	98% уксусная	18—20	1 сутки	33,5	34,6	19,9	88,0
5	2,2'-диметоксигидразобензол	100% масляная	2—20	1 сутки	25,0	26,2	35,0	86,2
6	4-этоксигидразобензол	98% уксусная	18—20	1 сутки	26,0	27,4	Не опред.	—

\* Вещество растворяют в 15 мл бензола и встряхивают с кислотой.

ование проходит наиболее глубоко в присутствии бензойной кислоты (50,4%), далее следуют уксусная (34%) и масляная (29%) кислоты.

Вряд ли можно сомневаться в том, что и в этих случаях процесс протекает в две стадии: образовавшееся монопротонированное гидразосоединение, не успев перегруппироваться под влиянием слабой кислоты, претерпевает окислительно-восстановительное превращение, согласно уравнению (2).

В связи с только что сказанным мы хотим показать, насколько велико диспропорционирование некоторых гидразосоединений в процессе перегруппировки, что относится в особенности к соединениям с заместителями в паразоложении к гидразогруппе, многие из которых легко реагируют со слабыми кислотами (см. табл. 2). Диспропорционирование 4,4'-дихлоргидразобензола составляет 34% даже при работе с концентрированной соляной кислотой (ср. (6)), при разбавлении же кислоты оно резко возрастает.

## Экспериментальная часть

Диспропорционирование гидразосоединений при нагревании. Реагенты (см. табл. 1) в трубке под азотом погружают в нагретую до 111—112° глицериновую баню и оставляют в ней течение 60 мин., после чего трубку быстро охлаждают и содержимое извлекают бензолом, к которому добавлено немного эфира.

Далее поступают следующим образом. В опытах с гидразобензолом и время изомерными гидразотолуолами бензольно-эфирный раствор охлаждают льдом и энергично встряхивают несколько секунд с большим избытком охлажденного же раствора 1% соляной кислоты. По отделении от бензольного слоя кислотный раствор подщелачивают и кипятят; количество нилина или толуидина, отогнавшееся с парами воды, определяют обычным диазотированием; качественно эти амины устанавливаются после превращения в бензоильные производные. Первые капли нитрита вызывают появление фиолетово-красной окраски диазораствора, что указывает на присутствие следов о-сепидина, летучего с парами воды. Вновь охлажденный льдом бензольно-эфирный раствор сильно встряхивают 10—15 мин. с 12—15% соляной кислотой (5—8 мл), разбавляют водой для растворения выпавшего осадка и суммарное количество веществ перегруппировки определяют диазотированием. Азосоединение остается в бензольно-эфирном растворе; по испарении растворителя легко убедиться, что это почти чистое вещество. В опытах с тремя изомерными дихлоргидразобензолами для извлечения соответствующих хлоранилинов применяют соляную кислоту в виде 4—5% раствора; для перегруппировки — раствор 30% соляной кислоты. В опыте с 2,2'-дихлоргидразобензолом небольшие количества образовавшегося азосоединения устанавливались колориметрически (7). Основные количества азосоединений, трудно растворимых в органических растворителях — сюда относятся 4,4'-дихлоразобензол, 2,2'-диметоксиазобензол и отчасти 4,4'-диметилазобензол, — целесообразно выделять непосредственно из реакционной массы; отделенные кристаллы азосоединения тщательно промывают сильно разбавленной соляной кислотой. В опыте № 21 с 2,2'-диметоксигидразобензолом в продуктах реакции гидразосоединение отсутствует — вместо него в табл. 1 указано количество продуктов перегруппировки.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов и красителей<sup>а</sup>  
им. К. Е. Ворошилова

Поступило  
18 I 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **65**, № 1, 37 (1949). <sup>2</sup> Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **93**, № 4, 663 (1953). <sup>3</sup> F. K. Beilstein, Handb. d. Organ. Chem., **9**, II Ergzb., 79. <sup>4</sup> Ibid., **2**, I. Ergzb., 44. <sup>5</sup> Ibid., **2**, II, Ergzb., 239. <sup>6</sup> A. C. Altm., K. Heilmann, Ber., **13**, 1181 (1880). <sup>7</sup> В. О. Лукашевич, ЖОХ, **5**, 103 (1935).

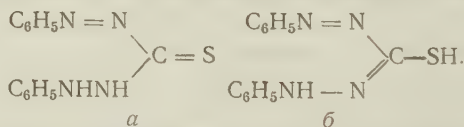
(Представлено академиком Б. А. Қазанским 27 XII 1957)

В обобщенном виде эти вопросы рассмотрены А. Н. Несмеяновым и М. И. Кабачником (7-10).

М. И. Кабачник <sup>(1)</sup> применил к расчету таутомерного равновесия современную теорию кислотно-основного равновесия, развитую Бренстедом <sup>(11)</sup> и Н. А. Измайловым <sup>(12)</sup>. Кабачником была выведена формула, выражающая зависимость между константами таутомерного равновесия в двух растворах:  $S_1$  и  $S_2$

Если по осям координат откладывать  $pK_{TS}$  в двух растворителях, то для всех кето-энолов точки на графике должны лечь на одну прямую с тангенсом угла наклона, равным 1. При проверке подтвердилось, что выведенное соотношение справедливо для многих кето-энолов <sup>(10)</sup>. Недавно М. И. Кабачник с сотр. показали, что соотношение <sup>(1)</sup> справедливо для таутомерного равновесия в ряду диалкилтиофосфатов <sup>(6)</sup>. Представляло интерес проверить, применимо ли соотношение (1) к таутомерному равновесию в ряду арилтиокарбазонов.

Одним из нас (<sup>13</sup>) было показано, что 1,5-дифенилтиокарбазон (дитизон в растворителях представляет собой смесь таутомеров тиона (а) и тиола (б)



Соотношение тионной и тиольной форм в таутомерной смеси зависит от природы растворителя и заместителя в ароматических ядрах тиокарбазона. Было показано, что коротковолновый максимум ( $\lambda_{\text{макс } 1}$ ) на кривой спектр. поглощения, 450 мμ, принадлежит тиольной форме, а максимум поглощения 620 мμ ( $\lambda_{\text{макс } 2}$ ) тионной форме дитизона. Соответственно на кривых поглощения замещенных 1,5-дифенилтиокарбазона максимумы в коротковолновой области принадлежат тиольным формам, а максимумы в длинноволновой области — тионным формам.

Из уравнения  $d_{\lambda \text{ макс}_1} = lc_1\varepsilon_1$  и  $d_{\lambda \text{ макс}_2} = lc_2\varepsilon_2$  следует, что отношение  $\frac{d_{\lambda \text{ макс}_2}}{d_{\lambda \text{ макс}_1}} = \frac{c_2\varepsilon_2}{c_1\varepsilon_1}$ , откуда константа таутомерного равновесия

$$K_T = \frac{c_2}{c_1} = \frac{d_{\lambda \text{ макс}_2}}{d_{\lambda \text{ макс}_1}} \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$$

$$pK_T = \lg \frac{d_{\lambda \text{ макс}_2}}{d_{\lambda \text{ макс}_1}} + \lg \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}; \quad (2)$$



де  $d_{\lambda \text{ макс}_2}$  и  $d_{\lambda \text{ макс}_1}$  — оптические плотности (экстинкции),  $c$  — концентрация,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — молярные коэффициенты экстинкции тиола и, соответственно, тиона,  $l$  — толщина слоя.

Как показывают экспериментальные данные, константа таутомерного равновесия дитиона и его замещенных в растворителях приближенно равна отношению  $\frac{d_{\lambda \text{ макс}_2}}{d_{\lambda \text{ макс}_1}}$ . Отношение  $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$  практически не зависит от раство-

Таблица 1

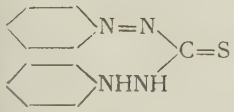
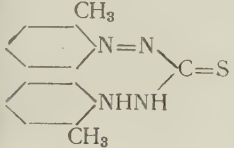
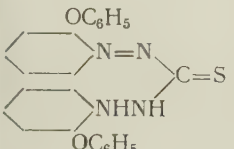

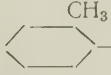

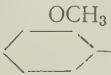
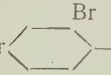
Тиокарбазон	Бензол			Четыреххлористый углерод			Хлороформ			Гексан		
	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_1/\varepsilon_2$	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_1/\varepsilon_2$	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_1/\varepsilon_2$	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$	$\varepsilon_1/\varepsilon_2$
	11,92	11,93	1,0	12,0	11,9	1,0	12,2	12,7	0,96	8,6	8,6	1,0
	23,33	22,6	1,03	20,8	20,6	1,01	28,8	28,8	1,0	13,56	13,76	0,99
	22,8	23,2	0,98	21,58	21,74	0,99	27,6	27,3	1,01	11,0	10,8	1,02

Таблица 2

№ п. п.	R	Источник	Бензол			Четыреххлористый углерод			Хлороформ			Гексан		
			a	b	K <sub>T</sub>	a	b	K <sub>T</sub>	a	b	K <sub>T</sub>	a	b	K <sub>T</sub>
1		(13)	450 1,6	620 2,8	1,75	450 1,80	620 2,81	1,56	450 1,52	610 3,85	2,53	450 2,8	620 2,86	1,02
2		(14)	470 0,59	630 1,51	2,56	470 1,2	630 2,7	2,25	450 1,24	620 4,34	3,5	450 0,552	630 0,888	1,61
3		(13)	480 1,0	650 2,34	2,34	470 1,056	640 2,1	1,99	—	—	—	470 0,54	650 0,79	1,46
4		(13)	486 1,02	659 2,38	2,33	470 1,06	640 2,6	2,45	470 1,14	620 3,35	2,94	440 0,32	630 0,44	1,38
5		(17)	445 1,30	645 1,29	0,99	450 0,678	640 0,55	0,81	450 0,536	630 0,745	1,39	440 1,23	630 0,725	0,59

Примечание.  $a$  — над чертой  $\lambda_{\text{макс}_1}$ , под чертой  $d_{\lambda \text{ макс}_1}$ ,  $b$  — над чертой  $\lambda_{\text{макс}_2}$ , под чертой  $d_{\lambda \text{ макс}_2}$ .

рителя и приближенно равно единице и, следовательно, значением второго слагаемого уравнения (2) можно пренебречь.

Для расчета молярных коэффициентов экстинкции  $\epsilon_1$  мы приняли за 100% для тиольной формы тиокарбазонов интенсивность поглощения при максимумах синтезированных нами <sup>(16)</sup> соответствующих S-метильных производных

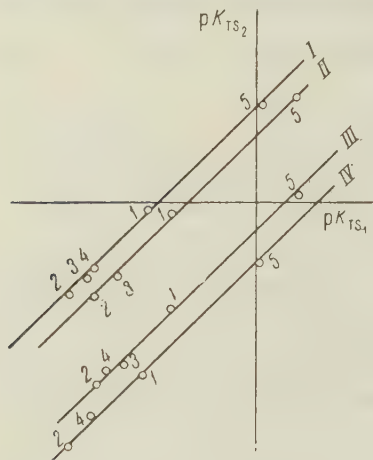


Рис. 1. Связь между  $pK_{TS_2}$  и  $pK_{TS_1}$  для пяти тиокарбазонов. I — 1,5-ди-(фенил)-тиокарбазон, 2 — 1,5-ди-(о-толил)-тиокарбазон, 3 — 1,5-ди-(о-феноксифенил)-тиокарбазон, 4 — 1,5-ди-(о-метоксифенил)-тиокарбазон, 5 — 1,5-ди-(2,4-дибромфенил)-тиокарбазон. I— $S_1$  = бензол,  $S_2$  = гексан; II— $S_1$  = четыреххлористый углерод,  $S_2$  = гексан; III— $S_1$  = четыреххлористый углерод,  $S_2$  = бензол; IV— $S_1$  = бензол,  $S_2$  = хлороформ

Поэтому можно считать, что выведенное М. И. Кабачником соотношение, распространяющее закономерности кислотно-основного протолитического равновесия на таутомерное кетоэнольное, подтверждается в ряду арилтиокарбазонов для тион-тиольного таутомерного равновесия.

Арилтиокарбазоны (препараты №№1—4) были синтезированы формазильным методом по литературным данным <sup>(14, 15)</sup>. Спектры поглощения тиокарбазонов и их S-метильных производных были измерены в соответствующих растворителях в концентрации  $6,6 \cdot 10^{-5}$  г-мол/л на спектрофотометре СФ-4.

Институт органической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
27 IX 1955

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407 (1952). <sup>2</sup> М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 859 (1952). <sup>3</sup> М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 98. <sup>4</sup> М. И. Кабачник, Т. А. Мastroюкова, Изв. АН СССР ОХН, 1953, 163. <sup>5</sup> М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, **91**, 833 (1953). <sup>6</sup> М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мastroюкова, ЖОХ, № 2 (1955). <sup>7</sup> М. И. Кабачник, Усп. хим., **25**, 137 (1956). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 644—698. <sup>9</sup> А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955). <sup>10</sup> М. И. Кабачник, Сборн. Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1954, стр. 126—156. <sup>11</sup> J. N. Grobstedt, Z. phys. Chem., A, **169**, 32 (1934). <sup>12</sup> Н. А. Измайлов, ЖФХ, **24**, 321 (1950). <sup>13</sup> П. С. Пелькис, ДАН, **88**, 999 (1953). <sup>14</sup> D. S. Tagbell et al. J. Am. Chem. Soc., **70**, 1385 (1948). <sup>15</sup> П. С. Пелькис, Л. С. Пупко, Укр. хим. журн., **17**, 93 (1951). <sup>16</sup> П. С. Пелькис, Р. Г. Дубенко, ДАН, **110**, 798 (1956). П. С. Пелькис, Р. Г. Дубенко, Л. С. Пупко, ЖОХ, **27**, 2134 (1957).

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и К. Г. РЯБОВА

**О СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ДРУГИХ ПРОИЗВОДНЫХ  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА  
ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА, ОЛЕФИНОВ И АЦИЛИРУЮЩИХСЯ  
СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 27 I 1958)

Реакции образования сложных эфиров карбоновых кислот из окиси углерода и олефинов или окиси углерода, олефинов и спиртов изучены весьма мало. До сих пор эти реакции, протекающие в присутствии кислотных катализаторов, проводились при одновременном пребывании всех исходных компонентов в реакционной смеси и в весьма жестких условиях: при высоких давлениях и повышенных температурах. Так, из смеси окиси углерода, паров этилового спирта и этилена или пропилена получались<sup>(1)</sup> с малыми выходами этиловые эфиры пропионовой или масляной кислот при температурах выше 300° и давлениях до 700 атм. в присутствии фосфорной кислоты на угле. Из смеси этилена, пропилена и СО при 110° и 500 атм. в присутствии гидрата фтористого бора был получен<sup>(2)</sup> с выходом 14% этиловый эфир  $\alpha, \alpha$ -диметилмасляной кислоты. Этиловый эфир  $\alpha$ -этил- $\alpha$ -метилмасляной кислоты образовался<sup>(3)</sup> из СО и  $C_2H_4$  при 115° и 1000 атм. с применением гидрата фтористого бора в качестве катализатора.

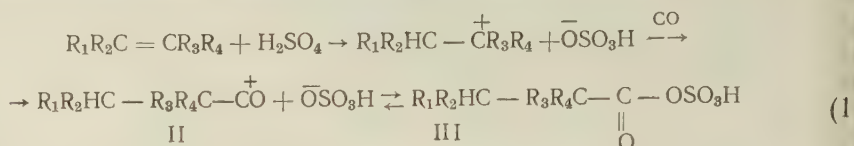
В настоящей работе приведены экспериментальные данные о новом пути синтеза сложных эфиров карбоновых кислот из СО, олефинов и спиртов, идущего при весьма мягких для подобных реакций условиях: температуре 0—10° и давлении от атмосферного до 80 атм. Также рассматривается возможность синтеза и других производных карбоновых кислот в аналогичных условиях.

Синтез сложных эфиров нами был осуществлен в две стадии. Сначала из исходных компонентов в реакционной смеси находились только олефины и СО, которые при взаимодействии с катализатором (концентрированной серной кислотой) образовывали промежуточный комплекс. После этого добавлялся спирт, который реагировал с комплексом с образованием сложных эфиров карбоновых кислот при регенерации серной кислоты.

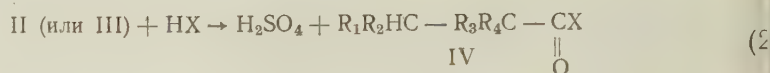
Теоретическое рассмотрение природы промежуточного комплекса, включающего из СО, олефина и минеральной кислоты, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, комплекс обладает характером ацилирующего агента, что видно из образования сложных эфиров карбоновых кислот при действии на него спиртом. Во-вторых, комплекс по своему составу и строению весьма близок, а возможно и идентичен смешанному ангидриду серной кислоты и карбоновой кислоты<sup>(4)</sup>, на что указывает участие серной кислоты в его образовании и ее выделение при действии спирта на комплекс. Наконец, образование комплекса протекает с промежуточным возникновением карбоний-ионов. Об этом свидетельствуют изомерные превращения, в результате которых наряду с эфирами кислот, соответствующих по строению исходному олефину, получают и эфиры кислот, которые отвечают его скелетным изомерам.



Все эти выводы, основанные на экспериментальных фактах, позволяют представить образование комплекса следующими реакциями <sup>(5)</sup>:



Последнюю стадию — взаимодействие спирта с комплексом (в форме I или III) — можно выразить реакцией:



где X — алкоксильная группа.

При изомерных превращениях карбоний-ионов I или II должны образоваться эфиры, изомерные эфиру IV.

Ацилирующий характер комплекса, вытекающий из электрофильной природы карбоний-иона II или из ангидридной природы формы III, имеет общий характер. Он должен поэтому проявляться при реакциях с другими соединениями HX, содержащими активный водород. Поэтому уравнение (2) выражает ряд реакций, ведущих к образованию производных карбоновых кислот. При X = H<sub>2</sub>N—, HRN—, R<sub>2</sub>N—, Cl—, Br—, RCOO— и др. уравнение (2) представляет соответственно реакции образования амидов, галоидангидридов, ангидридов и др. В частном случае, когда X = HO—, это будет реакция синтеза карбоновых кислот, осуществленная Кохом <sup>(6)</sup> в условиях, аналогичных вышеописанным.

В настоящей работе кратко изложены результаты, полученные при исследовании реакции образования метиловых эфиров карбоновых кислот (т. е. когда X = CH<sub>3</sub>O—) из изобутилена, а также из жидких олефинов.

Реакция с изобутиленом проводилась при температуре 0° и атмосферном давлении в стеклянном цилиндрическом сосуде, содержавшем 0,5 л 96% серной кислоты. При энергичном перемешивании через кислоту было пропущено 237 л газовой смеси состава 1 и-С<sub>4</sub>H<sub>8</sub>: 1 СО; поглотилось 19,4 л (16,6%) СО и 118 л (100%) и-С<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. К нижнему кислотному слою, после отделения от маслообразного полимера изобутилена, добавлено 0,7 л метилового спирта. Далее реакционная смесь была разбавлена 2 л воды, выделилось 73 мл метиловых эфиров карбоновых кислот с интервалом кипения 80,0—197,5°; выход 65,7 и 10,8% на вошедшие в реакцию СО, соответственно изобутилен. Фракционированием на колонке эффективностью 40 т. т. выделены метиловые эфиры одноосновных карбоновых кислот предельного ряда: С<sub>5</sub> 21% и С<sub>6</sub> 3%.

Для сравнения, в аналогичных условиях из изобутилена и СО были получены по методу Коха <sup>(6)</sup>, обработкой кислотного комплекса водой, карбоновые кислоты с выходом 47,8 и 14,9% на прореагировавшие СО и соответственно изобутилен. Кислоты были переведены реакцией с диазометаном в метиловые эфиры, которые кипели в интервале 88,5—220°. Фракционированием на той же колонке выделены эфиры кислот С<sub>5</sub> 38% и С<sub>6</sub> 4%.

В качестве жидких олефинов применялась фракция с т. кип. 32—124° продукта гидроконденсации СО с пропиленом <sup>(7)</sup>, имевшая  $d_4^{20}$  0,6775,  $n_D^{20}$  1,3902, бромное число 99,7 с содержанием олефинов 61,2%. Реакция проводилась в автоклаве из нержавеющей стали, в который было загружено 0,5 л 96% серной кислоты и СО до 80 атм. При интенсивном перемешивании добавлялось в течение 6 час. 215 мл вышеуказанной фракции. Поглотилось 16,5 л СО. Реакционная смесь содержала в верхнем слое парафиновые углеводороды, входившие в состав исходной фракции, в нижнем слое — кислотный комплекс (см. уравнение (1)) и избыток серной кислоты. К нижнему

дою было добавлено 0,7 л метилового спирта, и реакционная смесь была разбавлена 2 л воды. Выделено 101 мл смеси метиловых эфиров карбоновых кислот с интервалом кипения 28—130° при 2 мм рт. ст.; выход 63% от исходных олефинов и 78% на прореагировавшую СО. Фракционированием на упомянутой колонке выделены метиловые эфиры предельных карбоновых кислот: C<sub>5</sub>12%, C<sub>6</sub>28%, C<sub>7</sub>27% и C<sub>8</sub>6%.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. E. Vail, Ам. пат. 1 979 717 (1934); канад. пат. 342 957 (1934); Chem. Abstr., **29**, 181 (1935); **28**, 6444 (1934). <sup>2</sup> T. A. Ford, Ам. пат. 2 424 653 (1947); Chem. Abstr., **41**, 6576 (1947). J. R. Roland, J. D. C. Wilson, W. E. Hanford, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2122 (1950). <sup>4</sup> H. Meyer, Monatsh. f. Chem., **24**, 840 (1904). <sup>5</sup> M. Orchin, I. Wender, Catalysis, **5**, 8 (1957). <sup>6</sup> H. Koch, Brennst.-Chem., **36**, 321 (1955). <sup>7</sup> Я. Т. Эйдус, В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Тр. Всесоюзн. совещ. по компл. хим. переработке нефтяных газов, Изд. АН СССР, 1956, стр. 616.

М. М. ЕГОРОВ, Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ, В. Ф. КИСЕЛЕВ и К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 15 I 1958)

Ранее (<sup>1-4</sup>) было показано, что адсорбционные свойства единицы поверхности кремнезема по отношению к молекулам воды и метилового спирта существенно зависят от степени гидратации поверхности. Последняя не является однозначной функцией температуры обработки образца, а зависит от ряда факторов, в том числе от кристаллохимических особенностей его строения и величины его удельной поверхности. Представлялось интересным распространить эти исследования на ряд алюмосиликатов разного состава, поверхность которых, как и поверхность кремнезема, содержит гидроксильные группы (<sup>5</sup>), т. е. выяснить, в какой мере замена атомов кремния на атомы алюминия в структуре алюмосиликатов (<sup>6</sup>) скажется на степени

гидратации поверхности и на ее адсорбционных свойствах.

В качестве первого этапа этих исследований мы изучили адсорбцию паров воды и метилового спирта, а также теплоты смачивания водой синтетических алюмосиликатных катализаторов с содержанием  $Al_2O_3$  15% (катализатор Гудри), 30% и 50%. Перед опытами образцы промывались бидистиллированной водой и затем обрабатывались при каждой из назначенных температур в течение 24 часов на воздухе. Удельные поверхности всех исследованных образцов определялись по методу БЭТ из изотерм адсорбции паров азота. Методика подготовки образцов для определения теплоты смачивания, измерения адсорбции и удельной поверхности была та же, что в работах (<sup>1-4</sup>, 7). Измерения

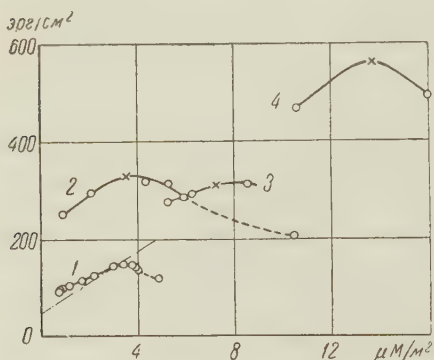


Рис. 1. Теплоты смачивания водой в зависимости от содержания структурной воды для силикагеля К-2 (1) и алюмосиликатов с содержанием  $Al_2O_3$  15% (2), 30% (3) и 50% (4). Крестиками обозначены данные для образцов, обработанных при 300°

адсорбции проводились на адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами, измерения теплоты смачивания — в калориметре с постоянным теплообменом, имеющем температурную чувствительность  $5 \cdot 10^{-5}^\circ C$ . Структурная вода определялась из величины потери при прокаливании (<sup>1</sup>) (табл. 1).

На рис. 1 приведены теплоты смачивания водой в зависимости от содержания структурной воды для всех исследованных алюмосиликатов. Полученные кривые, как и в случае силикагеля (кривая 1), имеют максимумы, которые соответствуют предварительной термической обработке образцов при 200 — 300°. Однако, в отличие от силикагелей (<sup>1</sup>), теплоты смачивания водой единицы поверхности алюмосиликатов оказываются более высокими.



Обращает также на себя внимание значительное количество структурной воды, в особенности для образцов с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Возможно, что часть воды в этом случае помимо поверхностного гидрата может входить в объемное соединение. Сравнивая точки, полученные для образцов, обработанных при одинаковых условиях, например, при  $300^\circ$ , можно видеть, что для силикагеля и алюмосиликата с малым содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15%), даже при близкой гидратации поверхности, теплоты смачивания отличаются приблизительно вдвое. На этих же образцах были исследованы изотермы адсорбции паров воды и метилового спирта. Начальные участки полученных изотерм представ-

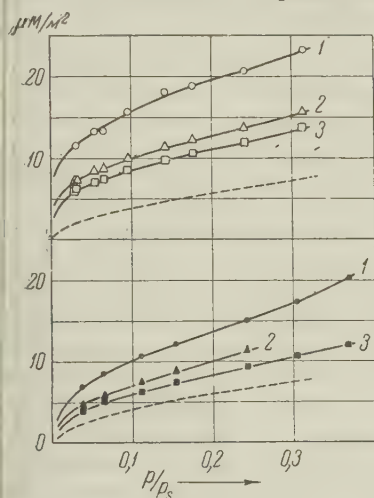


Рис. 2. Изотермы адсорбции (светлые точки) и десорбции (черные точки) паров воды на алюмосиликатах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  50% (1), 30% (2), 15% (3). Пунктиром нанесены соответствующие изотермы на силикагеле (3)

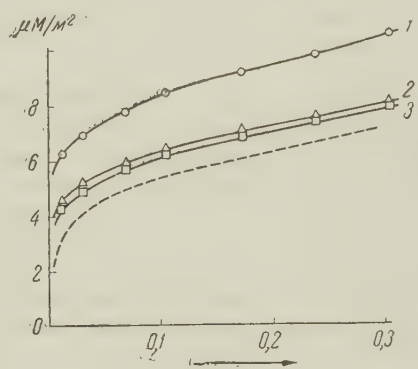


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метанола на алюмосиликатах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), 30% (2) и 15% (3). Пунктиром нанесена изотерма на силикагеле (3)

лены на рис. 2 и 3. В соответствии с данными по теплотам смачивания, изотермы первичной адсорбции и десорбции\* паров воды располагаются таким образом, что алюмосиликатам с большим содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствуют более высокие значения адсорбции. Из сравнения изотерм, приведенных на рис. 2, видно, что в отличие от силикагеля (3), изотермы десорбции на каждом из образцов идут заметно ниже изотерм адсорбции. Это связано, по-видимому, с тем, что в случае алюмосиликатов величины необратимой сорбции воды велики (табл. 1) и десорбция идет уже с поверхности, энергия которой меньше, чем для исходной поверхности, как это следует из рис. 1. Для силикагеля такого явления не наблюдается, поскольку необратимая адсорбция воды на образцах, обработанных при  $300^\circ$ , очень мала (3). Изотермы адсорбции паров метанола были получены на образцах, гидратированных при  $p/p_s = 1$  и откачанных затем при  $250^\circ$ . Данные, представленные на рис. 3, показывают, что различие в величинах адсорбции меньше, чем для паров воды, однако последовательность расположения изотерм сохраняется. Во всяком случае, изотерма адсорбции паров метанола даже на образце с малым содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15%) отлична от таковой для силикагеля.

Алюмосиликаты по своей структуре близки к кремнезему, поскольку тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в решетках этих соединений способны изоморфно замещаться на  $\text{AlO}_4$  (6), образуя неупорядоченные или, в случае многих природных алюмосиликатов, слоистые структуры. Гидроксильные группы на поверхности связаны как с атомами Si, так и с атомами Al (8, 9). Химические свойства этих групп отличаются от таковых для кремнезема. Содержащая-

\* Для удобства сравнения, изотермы десорбции приведены к нулю, т. е. из всех ординат вычтены величины необратимой сорбции воды.

ся в алюмосиликатах вода может обладать более «кислыми» свойствами по сравнению с исходными окислами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>(6)</sup>, что подтверждается работами по исследованию ионообменных свойств алюмосиликатов. Имеются также указания, что в структуру поверхности алюмосиликатов входят ОН-группы, химические функции которых носят «основной» характер <sup>(10)</sup>. Таким образом, поверхность алюмосиликатов является более неоднородной, чем поверхность кремнезема. Состав поверхности алюмосиликатов, и в частности, степень ее гидратации зависит от предыстории образцов и способа их обработки; этим, вероятно, следует объяснить различную гидратацию наших образцов и исследованных в работе <sup>(10)</sup>. Как показывают полученные нами данные, энергетические и адсорбционные свойства поверхности кремнезема и алюмосиликатов при совершенно одинаковых условиях их подготовки различны. Это различие относится, по-видимому, как к гидратированной, так и к дегидратированной части поверхности указанных адсорбентов.

На основании совпадения «абсолютных» изотерм адсорбции паров метанола на силикагеле, алюмосиликатах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10—20% <sup>(11, 12)</sup> и паров бензола на близких к ним по составу природных образцах <sup>(14)</sup> а также из совпадения «абсолютных» теплот смачивания для этих адсорбентов, авторами работ <sup>(11, 13, 14)</sup> делается вывод, что «физическая адсорбция паров метанола мало чувствительна к тому, лежат ли под поверхностными гидроксильными группами и атомами кислорода атомы кремния или атомы алюминия» <sup>(11)</sup>, поскольку она определяется взаимодействием молекул спирта с ОН-группами или атомами кислорода поверхности. Такие выводы с нашей точки зрения являются необоснованными\*. Рассмотрение механизма адсорбции нельзя сводить лишь к локальным взаимодействиям адсорбируемых молекул с активными центрами, не учитывая при этом их топографию и концентрацию на поверхности, а также влияния на энергетические свойства поверхности стехиометрического состава и структуры объемной фазы. В тех случаях, когда взаимодействие молекул с адсорбционными цен-

Таблица 1

Адсорбционные характеристики алюмосиликатных катализаторов

Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	Т-ра прокаливания, °С	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Теплота смачивания, $\text{эрг}/\text{см}^2$	Содержание структурной воды $\mu\text{М}/\text{м}^3$	Необратимая сорбция воды после откачки, $\mu\text{М}/\text{м}^3$	
					при 20°	при 250°
15	300	257	330	3,62	7,92	0,61
30	300	496	310	7,3	8,31	0,56
50	300	357	518	12,6	14,5	1,34

трами обусловлено не только силами физической, но также и химической адсорбции, включая водородную связь, адсорбент и адсорбированные молекулы следует рассматривать <sup>(16)</sup> как единую квантовомеханическую систему, адсорбционные свойства которой весьма чувствительны к различным дефектам структуры адсорбента, в том числе и к изменению концентрации и природы случайно присутствующих или специально введенных при-

\* Авторы работы <sup>(11)</sup>, определяя удельную поверхность образцов из опытных изотерм, не учитывали при этом влияния на адсорбцию и, следовательно, на величину посадочной площадки молекулы спирта, природы поверхности адсорбента <sup>(2, 4, 15)</sup>, что, естественно, должно было сказаться и на вычисленной отсюда величине удельной поверхности. Из совпадения рассчитанных таким образом «абсолютных» изотерм нельзя еще делать вывод об одинаковых адсорбционных свойствах единицы поверхности этих адсорбентов. Отсюда также следует, что рекомендуемые методы определения удельной поверхности силикагелей и алюмосиликатов по одной точке изотермы <sup>(11, 13)</sup> и из «абсолютных» теплот смачивания <sup>(12, 13)</sup> могут привести к значительным ошибкам.

есей. В качестве последних следует рассматривать также и сами хемосорбированные молекулы.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Ильину за поддержку этой работы и К. В. Топчиевой за постоянный интерес к работе и предоставление образцов.

Физический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, ДАН, **108**, 103 (1956). <sup>2</sup> Г. И. Александрова, В. Ф. Киселев и др., ДАН, **108**, 283 (1956).  
М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, **114**, 579 (1957). <sup>4</sup> Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Изв. МГУ, № 6 (1957). <sup>5</sup> А. Н. Теренин, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 206. <sup>6</sup> В. И. Вернадский, М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937. <sup>7</sup> К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова, Е. А. Сысоев, ЖФХ, **1**, 1448 (1957). <sup>8</sup> R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, N.-Y., 1955. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, И. В. Смирнова, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 311. <sup>10</sup> М. А. Калино, Там же, стр. 155. <sup>11</sup> А. В. Киселев, Н. М. Камакин, ДАН, **80**, 393 (1951).  
Н. М. Камакин, А. В. Киселев, Я. В. Мирский, И. И. Старостин, Изв. АН СССР, **9**, 41 (1953). <sup>13</sup> А. В. Киселев, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1953, стр. 86. <sup>14</sup> В. Т. Быков, Сообщ. научн.-иссл. работах Приморск. отд. Всесоюз. хим. общ. им. Менделеева, в. 2, 61 (1953).  
В. А. Дзисько, В. Н. Краснополянская, ЖФХ, **26**, 1841 (1952).  
Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. физ. наук, **60**, 249 (1956).



Г. И. КОБЫШЕВ и Д. Н. СУГЛОБОВ

## СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛНИТРАТА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 III 1958)

Фотолюминесценция ураниловых солей в настоящее время изучена весьма полно. В частности, подробно рассматривалось влияние числа молекул кристаллизационной воды на спектр люминесценции уранилнитрата<sup>(1)</sup>. Спектр приписывается электронному переходу в ионе уранила, на который накладываются колебания группы  $O - U - O$ , а также колебания кристаллической решетки. Однако наличие иона уранила, по-видимому, является недостаточным условием появления характерной для ураниловых солей структуры спектра люминесценции. Так, Б. Е. Гордон<sup>(2)</sup> указывал на отсутствие люминесценции уранилнитрата, полностью лишенного кристаллизационной воды. Кац и Гибсон<sup>(3)</sup>, получившие особенно чистые образцы безводного уранилнитрата, отмечали очень слабую люминесценцию порошка соли, наблюдаемую лишь при  $90^\circ K$ , не уделяя, однако, этому вопросу специального внимания. В противоположность им, А. Н. Севченко и В. М. Вдовенко и Т. В. Ковалева<sup>(1)</sup>, а позднее Л. В. Володько и А. Н. Севченко<sup>(4)</sup> приводят дискретный спектр люминесценции порошка безводного уранилнитрата, в котором между отдельными линиями сохраняется характерный для ураниловых солей частотный интервал. Однако этот результат вызывает возражения, поскольку метод приготовления безводного уранилнитрата путем термической дегидратации кристаллогидратов в вакууме, применявшийся в указанных работах, не является удовлетворительным. Получаемая таким образом соль всегда сильно загрязнена продуктами ее частичного разложения, на что неоднократно указывалось ранее<sup>(2, 5)</sup>. Подобно безводному уранилнитрату<sup>(2, 3)</sup>, безводные уранилсульфат<sup>(2, 6, 7)</sup> и уранилхлорид (по нашим данным) также не имеют характерного для ураниловых солей дискретного спектра люминесценции.

С другой стороны, согласно М. Фрейман и Шантрелу<sup>(8)</sup>, М. Фрейман и Р. Фрейман<sup>(9)</sup>, а также Володько и Севченко<sup>(4)</sup>, координационные соединения уранилнитрата с ацетоном, этиловым эфиром, диоксаном, нитрометаном и другими молекулами ярко люминесцируют при температуре жидкого воздуха и имеют структурный спектр, тонкая структура полос которого, обусловленная кристаллической решеткой, изучалась в последней работе.

Таким образом, можно предположить, что наличие структурного спектра люминесценции не есть специфическое свойство кристаллогидратов уранилнитрата, а скорее является следствием более общего явления—координации у иона уранила молекул-аддендов.

В настоящей работе изучалась люминесценция как безводного уранилнитрата, так и некоторых его координационных соединений с различными аддендами с целью выяснения влияния координации и свойств молекул-аддендов на спектр люминесценции. Были получены спектры люминесценции микрокристаллических порошков следующих координационных соединений уранилнитрата:  $UN \cdot 2H_2O$ ,  $UN \cdot 3H_2O$ ,  $UN \cdot 6H_2O$ ,  $UN \cdot nNH_3$ ,  $UN \cdot 2C_5H_5N$ ,  $UN \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ,  $UN \cdot 2(C_4H_9)_2O$ ,  $UN \cdot 2(C_2H_4Cl)_2O$ ,  $UN \cdot 2O(CH_2)_4O$ ,  $UN \cdot nC_2H_5OH$ ,  $UN \cdot 2CH_3CN$ ,  $UN \cdot 2C_6H_5NO_2$ ,  $UN \cdot 2CH_3NO$ ,  $UN \cdot 2NO_2$ , где

N для сокращения обозначает  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Были изучены также смешанные комплексы состава  $\text{UN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{UN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_2$ . Безводный уранилнитрат был приготовлен способом, который описали Гибсон и Кац<sup>(3)</sup>, по реакции  $\text{UO}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3$ . Полученное комплексное соединение  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_3$  затем разлагалось в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.)

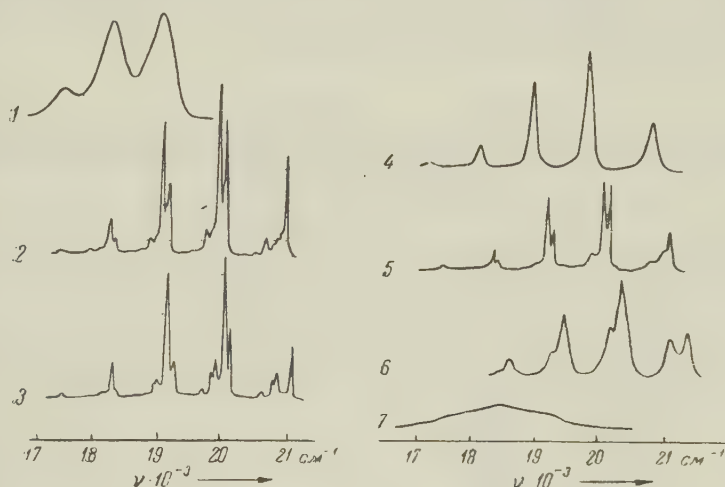


Рис. 1. Спектры люминесценции координационных соединений уранилнитрата. 1 —  $\text{UN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; 2 —  $\text{UN} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{UN} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ; 4 —  $\text{UN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ ; 5 —  $\text{UN} \cdot 2\text{CH}_3\text{NO}_2$ ; 6 —  $\text{UN} \cdot 2\text{NO}_2$ ; 7 —  $\text{UN}$

при  $165^\circ\text{C}$  с образованием  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Перечисленные выше комплексные соединения были получены или конденсацией на безводный уранилнитрат паров вещества-адденда в вакууме, или (когда это было возможно) насыщением соответствующих органических жидкостей безводным уранилнитратом и последующей кристаллизацией из пересыщенных растворов. Смешанные комплексы  $\text{UN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NO}_2$  и  $\text{UN} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  были приготовлены методами, описанными в<sup>(3,10)</sup>.

Состав полученных комплексных соединений контролировался определением содержания урана и воды. Люминесценция возбуждалась ртутной лампой ПРК-4 через светофильтр УФС-4. Применялась как фотографическая, так и фотоэлектрическая регистрация спектров на спектрографе ИСП-51 с приставкой ФЭП-1. Все спектры люминесценции были получены при температуре  $77^\circ\text{K}$ . Исследовалась колебательная структура электронных полосы координированного катиона без разрешения более тонкой структуры, обусловленной кристаллической решеткой. Исследованные образцы безводного уранилнитрата не обнаружили свечения при комнатной температуре и очень слабо люминесцировали при  $90^\circ\text{K}$  по сравнению с кристаллогидратами. Как видно из спектрограммы рис. 1, спектр люминесценции полученной нами безводной соли представляет собой широкую полосу в области от 4965 до 6100 Å с максимумом при 5455 Å, на фоне которой намечаются слабо выраженные максимумы. В отличие от безводного уранилнитрата все перечисленные выше комплексные соединения, в которых аддендами являются электронодонорные молекулы, ярко люминесцируют при  $90^\circ\text{K}$  (а некоторые из них, например,  $\text{UN} \cdot 2\text{NO}_2$ ,  $\text{UN} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{UN} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , и при комнатной температуре) и имеют характерный для ураниловых солей спектр люминесценции с резко выраженной колебательной структурой спектра. Некоторые из них приведены на рис. 1. Частота колебания определяется в основном ионом уранила и мало зависит от природы адденда. Исключение представляет аммиакат уранилнитрата, спектр люминесценции которого бесструктурен. При конденсации на безводный уранилнитрат  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$  или паров бензола и циклогексана — веществ, которые не образуют

с  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  устойчивых в вакууме комплексных соединений, наблюдалось равномерное уменьшение интенсивности свечения безводного уранилнитрата при  $90^\circ\text{K}$ , а в некоторых случаях люминесценция отсутствовала практически полностью.

Из всего сказанного следует, что необходимым условием возникновения характерной для ураниловых соединений структуры спектра люминесценции является координация у иона уранила электронодонорных молекул с образованием достаточно прочных соединений.

Таблица 1

Сопоставление максимума интенсивности в спектре люминесценции координационных соединений уранилнитрата с величинами, характеризующими электронодонорные (основные) свойства аддендов

Адденд	$\lambda_{\text{макс}}$ , $\text{см}^{-1}$	Константа основности ( <sup>11</sup> )	Инфракрасн. поглощ.		Комбинац. рассеян.  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ , % ( <sup>14</sup> )
			$\frac{\Delta\nu}{\nu}$ , % ( <sup>13</sup> )	$\frac{\Delta 3\nu}{3\nu}$ , % ( <sup>13</sup> )	
$\text{NH}_3$	18850	$10^{-5}$	21,0		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	18970	$8 \cdot 10^{-8}$	23,0		7,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19150	$10^{-10}$			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	19850	$10^{-16}$	12,0	7,1	4,2
$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}$	19800	$2 \cdot 10^{-18}$			4,2
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	19800	$2 \cdot 10^{-18}$	9,5	8,0	3,8
$\text{CH}_3\text{CN}$	18950				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	19800	$4 \cdot 10^{-25}$		3,1	
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	20000			2,7	
$\text{NO}_2$	20270				
$\text{C}_6\text{H}_6$	—		2,9	2,5	1,7
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	—				

Следует также указать, что в спектрах люминесценции изученных комплексных соединений (за исключением  $\text{UN} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) наблюдается закономерное смещение максимума интенсивности свечения в сторону меньших частот по мере увеличения донорных свойств молекул-аддендов. Аналогичным образом происходит смещение коротковолновой полосы спектра люминесценции, положение которой в известной мере характеризует величину чисто электронного перехода. В табл. 1 приведено положение максимума интенсивности в структурном спектре люминесценции комплексов. В качестве характеристики донорных свойств аддендов указаны константы основности некоторых из них (<sup>11</sup>). В последующих столбцах приводится относительное понижение частоты валентного колебания и второго обертона группы ОН гидроксилсодержащих молекул (фенол, метанол, ОН поверхности), которая смещается в результате взаимодействия с рассматриваемыми аддендами (<sup>12-14</sup>). Эта величина также характеризует увеличение донорных свойств аддендов.

Физический институт и Химический институт  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
4 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Савченко, В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева, ЖЭТФ, **21**, 204 (1951).
- <sup>2</sup> Б. Е. Гордон, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 624 (1951).
- <sup>3</sup> J. J. Katz, G. Gibson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5436 (1951).
- <sup>4</sup> Л. В. Володько, А. Н. Севченко, Оптика и спектроскопия, **4**, 40 (1958).
- <sup>5</sup> M. de Forquand, C. R., **150**, 1044 (1913); Ann. Chem., **9**, 12 (1915).
- <sup>6</sup> В. Л. Левшин, Г. Д. Шереметьев, ЖЭТФ, **17**, 204 (1947).
- <sup>7</sup> D. D. Pant, J. Sci. Res. Banaras Hindu Un., **3**, 19 (1952).
- <sup>8</sup> M. Freymann, H. Chantrel, C. R., **227**, 1029 (1948).
- <sup>9</sup> M. Freymann, R. Freymann, C. R., **227**, 1096 (1948).
- <sup>10</sup> В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Т. В. Ковалева, Журн. неорг. хим., **2**, 1677 (1957).
- <sup>11</sup> W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., **9**, 204 (1941); W. Gordy, J. Chem. Phys., **9**, 215 (1941).
- <sup>12</sup> А. Н. Сидоров, ЖФХ, **30**, 995 (1956).
- <sup>13</sup> R. Meske, Disc. Farad. Soc., **9**, 161 (1950).
- <sup>14</sup> В. И. Малышев, Изв. АН СССР, сер. физ., **5**, 13 (1941).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ и Е. А. ФОКИНА

**О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ОКСИ КАЛЬЦИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 2 I 1958)

Несколько лет назад нами было обнаружено сильное каталитическое действие твердых оснований — окисей и гидроокисей металлов второй группы:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$  по отношению к дегидрированию изопропилового спирта (<sup>1,2</sup>). Тогда же указывалось на малую изученность гетерогенного щелочного катализа. За последнее время рядом исследователей было обнаружено каталитическое действие твердых оснований: окисей

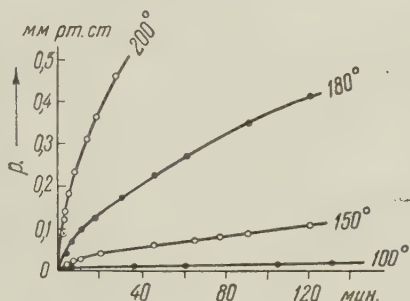


Рис. 1. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое на  $\text{CaO}$

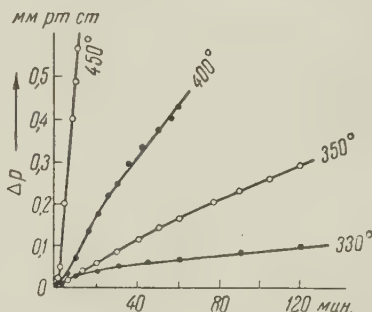


Рис. 2. Кинетические кривые дегидрирования циклогексана на  $\text{CaO}$  при 350—450°

и гидроокисей (<sup>3,4</sup>), гидридов (<sup>5</sup>), амидов (<sup>6-8</sup>) алкоголятов (<sup>9</sup>) щелочных металлов.

Представляет интерес изучить закономерности щелочного катализа, отличия его от кислотного и от окислительно-восстановительного. В настоящей работе изучались реакции дегидрирования циклогексана, разложения изопропилового спирта и гидразина на окиси кальция.

Окись кальция получалась дегидратацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при 600° в вакууме в том же сосуде, в котором изучалась каталитическая реакция. Для опытов по разложению циклогексана и гидразина ее было взято 2 г, для опытов по разложению изопропилового спирта 1 г. Поверхность  $\text{CaO}$ , определенная по адсорбции *n*-гептана, 48,5 м<sup>2</sup>/г. Разложение *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$  изучалось в адсорбированном слое, разложение  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  — в вакуумных статических условиях. Продукты реакции анализировались вымораживанием. Кроме того, дополнительный анализ на  $\text{H}_2$  проводился пропусканием его через палладиевый капилляр.

На рис. 1 приведены кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое при 100—200°. Количество десорбируемого водорода при 180—200° равно количеству ацетона. При более низких температурах — водорода на 10—20% больше, чем ацетона. Это объясняется сильной адсорбцией ацетона на  $\text{CaO}$ . Изучение ее показало, что адсорбированный при 190° ацетон полностью снимается откачкой при той же температуре, при 100° откачка снимает лишь 4% ацетона. Адсорбции

$H_2$  в условиях опыта обнаружено не было (она меньше 0,1% заполнения). Продукты дегидратации составляли 10—20% общего количества продуктов реакции. Воспроизводимость в пределах одной серии опытов была удовлетворительной. Однако после проведения около 20 опытов в стандартных условиях, причем последние из них проводились при низкой (75—100°) температуре, наблюдалась «активация» — увеличение скорости дегидрирования.

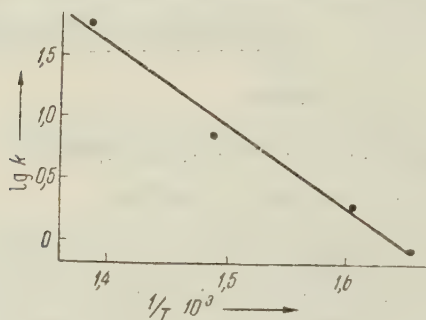


Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для дегидрирования  $C_6H_{12}$  на  $CaO$

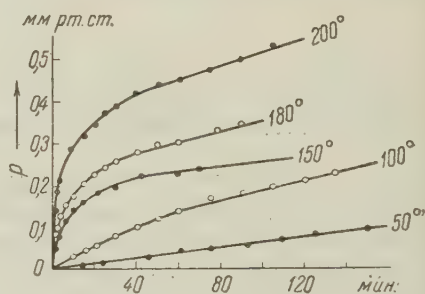


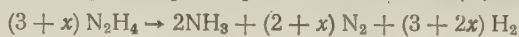
Рис. 4. Кинетические кривые разложения гидразина на  $CaO$  в адсорбированном слое

20—30%. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта на  $CaO$  спрямляются в координатах  $\lg p - \lg t$ . Ввиду близости начальной загрузки  $CaO$  изопропиловым спиртом (0,236 ммол/г при 100°, 0,225 — при 150° и 0,177 — при 100°) энергии активации  $E$  дегидрирования изопропилового спирта можно было определить путем сопоставления логарифмов времени достижения одинаковых превращений с  $1/T$ . Это дает при низких температурах (100—150°) величины  $E$  в зависимости от заполнения 21—30 ккал/моль, при 180—200° 32—36 ккал/моль. Возможно, что эти изменения энергии активации связаны с протеканием разложения на гидратированной поверхности при низких температурах и на чистой  $CaO$  при высоких. В пользу этого предположения говорит и «активация»  $CaO$  при низких температурах.

Дегидрирование циклогексана, как показывают кинетические кривые на рис. 2, для начального давления  $C_6H_{12}$  0,2 мм протекает с удивительно высокой скоростью при 300—450°. При этом начальное давление циклогексана адсорбируется на  $CaO$ , по данным адсорбционных измерений на весах Мак-Бэна, при 300° в количестве 0,044 ммол/г, при 350° — 0,030 ммол/г, т. е. одна молекула  $C_6H_{12}$  приходится на 300—400  $\text{\AA}^2$  поверхности. Бензол адсорбируется в этих условиях в еще меньших количествах. Адсорбция заканчивается быстро, при откачке адсорбированные количества удаляются. При таких заполнениях адсорбция компонентов не препятствует реакции и кинетика ее подчиняется закону первого порядка. Зависимость начальной скорости реакции от давления циклогексана — также линейная. Количество  $H_2$  в продуктах реакции при температурах 350—400° составляет 52—59% (в разных опытах), при 450° 69—74%. Воспроизводимость результатов хорошая. После серии проведенных опытов (12 опытов при 300—450° и  $p_{\text{нач}} = 2$  мм) падение скорости составляло всего 5—8%.

На рис. 3 построена зависимость логарифма константы скорости первого порядка разложения циклогексана на  $CaO$  от  $1/T$ . Энергия активации дегидрирования, вычисленная по этой прямой, равна 30,5 ккал/моль. Это значительно выше, чем  $E$  дегидрирования  $C_6H_{12}$  на металлах, и близко к значению, найденным Баландиным и Брусовым<sup>(10)</sup> и Каганом и Флидом<sup>(11)</sup> для дегидрирования циклогексана на  $Cr_2O_3$ . По данным этих авторов, на окисных катализаторах, в отличие от металлов, возможно образование циклоолефинов и продуктов крекинга. Наши данные также показывают, что стехиометрического разложения  $C_6H_{12}$  на  $C_6H_6 + 3H_2$  не наблюдается.

Некоторые кинетические кривые разложения гидразина в адсорбированном слое на СаО при 50—200° приведены на рис. 4. Активность СаО по отношению к разложению гидразина неустойчива и колебания активности при повторном проведении опыта в отдельных случаях достигали 20—25%. В продуктах разложения определялся аммиак (объем газа, конденсировавшийся в жидком азоте), количество которого изменялось от 11,1% при 100° до 20,4% при 200°; водород (недоконденсирующийся газ, проходящий через Рд-капилляр), содержание которого мало изменялось в зависимости от температуры, колеблясь в пределах 46,8—55,7%, и азот (остаточный недоконденсирующийся газ) — от 31,1 до 35,5% при температурах 100—200°. Таким образом, разложение гидразина на СаО протекает по такому же уравнению, как и в растворах крепких щелочей (12):



отличается от разложения на металлах и полупроводниках, на которых, как показали специально проведенные нами опыты, образуется только аммиак и азот:



Кинетические кривые разложения гидразина в координатах  $p - \lg t$  спрямляются при температурах 150—200° и не спрямляются при 50—100°. Расчет зависимости  $E$  от заполнения приводит к величинам  $E$ , изменяющимся от 200 до 7400 кал/моль при 50—100° и от 12 000 до 28 000 кал/моль при 100—200°. Следует, однако, указать на сугубо оценочные значения этих величин ввиду больших колебаний активности СаО. Возможно, что разные энергии активации и разный вид кинетических кривых разложения  $\text{N}_2\text{H}_4$  на СаО при высоких и низких температурах также вызван гидратацией поверхности СаО при низких температурах водой, которая могла служить присоединением к исходному гидразину.

Проведенное исследование показывает возможность проведения на СаО трех реакций отщепления водорода, которые принято относить к окислительно-восстановительному или гомолитическому типу. Из этих реакций две — дегидрирование спирта и циклогексана — протекают в том же направлении, что и на электронных полупроводниках, а третья — разложение гидразина — в направлении, отличном от направления протекания реакции на металлах и полупроводниках.

Сопоставление с близким окислом в побочной подгруппе 2-й группы периодической системы (типичным электронным полупроводником) — окисью цинка (13) показывает близость энергий активации разложения изопропилового спирта как в струевых условиях (12—16 ккал/моль на СаО, 12—13 — на ZnO), так и в адсорбционном слое (21—36 и 25—46, соответственно). Протекание реакции в одном и том же температурном интервале говорит о близких значениях предэкспоненциального множителя  $k_0$ .

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН СССР С. З. Рогинскому за ряд ценных советов и указаний.

Поступило  
31 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. В. Крылов, Сборн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 430. <sup>2</sup> О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 668. <sup>3</sup> J. C. Ghosh, S. K. Bhattacharya, S. N. Sen, O. K. P. Chaudhuri, Petroleum, 19, № 10, 358 (1956). <sup>4</sup> S. Malinowski, H. Medrzejewska et al., Roczn. Chem., 30, № 4, 1129 (1956). <sup>5</sup> L. Wright, S. Weller, J. Am. Chem. Soc., 76, 5302, 5305, 5948 (1954). <sup>6</sup> И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ЖОХ, 26, 1992 (1955). <sup>7</sup> И. В. Гостунская, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, ДАН, 108, 473 (1956). <sup>8</sup> Б. А. Казанский, П. А. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская, Хим. наука и пром., 2, 172 (1957). <sup>9</sup> H. Pines, L. Schaap, J. Am. Chem. Soc., 79, 2956 (1957). <sup>10</sup> А. А. Баландин, А. А. Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937). <sup>11</sup> М. Я. Каган, Р. М. Флид, ЖОХ, 20, 503 (1946). <sup>12</sup> Л. Одрид, Б. Огг, Химия гидразина, ИЛ, 1954. <sup>13</sup> О. В. Крылов, С. З. Рогинский, Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 421.



Е. Б. МИЛОВСКАЯ, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ и Б. А. ДОЛГОПЛОСКО

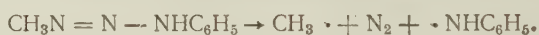
## РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С ВНУТРЕННИМИ И ВНЕШНИМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

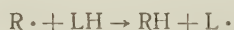
(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 XII 1957)

Как было показано (<sup>1</sup>), двойные связи винильного типа являются эффективными акцепторами свободных радикалов. В настоящей работе приводятся данные, характеризующие относительную активность внутренних и внешних двойных связей в реакции взаимодействия со свободными радикалами.

Взаимодействие метильного свободного радикала с углеводородами и полимерами. В качестве источника метильных свободных радикалов использовался метилфенилтриазен, распадающийся при нагревании в растворе по уравнению:



Степень взаимодействия свободных радикалов с двойными связями оценивалась косвенным образом по уменьшению выхода метана, образующегося по реакции:



(LH — молекула углеводорода), по сравнению с выходом  $\text{CH}_4$ , наблюдавшимся при проведении процесса в среде насыщенного углеводорода. Полученные результаты показывают, что внутренние двойные связи значительно менее способны к присоединению свободных радикалов, чем двойная связь винильного типа. К тому же заключению привели данные, полученные при изучении взаимодействия метильных свободных радикалов с полимерами (см. табл. 1). Реакция в этом случае проводилась в концентрированных изопропилбензольных растворах, причем в качестве эталона был использован раствор полистирола соответствующей концентрации. Практическое совпадение величин для полистирола и натурального каучука позволяет предположить, что присоединение свободных радикалов к двойным связям последнего протекает в незначительной мере. Напротив, для синтетического полиизопрена с высоким содержанием винильных двойных связей отмечается резкое падение выхода метана.

Нами установлено, что в набухшем полистироле, содержащем 10% изопропилбензола, выход метана составляет только 9%, в то время как в чистом изопропилбензоле эта величина составляет 49% от теории. Понижение выхода метана при переходе к сильно вязким средам обусловлено возрастанием роли первичной рекомбинации свободных радикалов, образующихся по реакции (1). Последнее подтверждается тем, что выход метиланилина (продукта первичной рекомбинации) в чистом растворителе равен 16%, а в набухшем полистироле 43%. Этим же объясняется понижение выхода метана при распаде триазена в концентрированных растворах каучуков.

Таблица 1

Выход метана при термическом разложении метилфенилтриазена в различных углеводородах (конц. триазена 3 мол. %) и полимерах, содержащих 34% изопропилбензола (конц. триазена 15 вес. % к полимеру).  
Температура 110°

Углеводороды	Выход $\text{CH}_4$ в % от теории	Полимеры	Выход $\text{CH}_4$ в % от теории
n-Бутан	54	Полистирол	29
1-Гептен *	12	Натуральный каучук	27
Изобутилен	8	Полиизопрен, содержащий	
$\alpha$ -Метилстирол *	0	до 70% звеньев 1, 2	
2-Бутен	30	и 3, 4	14

\* Данные, приведенные в предыдущем сообщении (1), получены при других температурах и концентрациях.

Таким образом, переход к сильно вязким средам приводит к уменьшению доли эффективных радикальных реакций.

Взаимодействие диметилцианометильного свободного радикала с 2-бутеном. Для генерирования иметилцианометильных свободных радикалов использовался динитрил азоизомасляной кислоты. Данные о соединениях, обнаруженных в продуктах термического разложения динитрила азоизомасляной кислоты в 2-бутене, сведены в табл. 2.

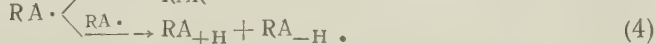
Таблица 2

Выход продуктов превращения диметилцианометильного свободного радикала в среде бутена в % от теории. Температура 80°. Концентрация азосоединения 5 мол. %

$R-R$	$RH$	$RAR$	$RA_{(+H)} + RA_{(-H)}$
79	3	3,5	2

( $R$  — радикал,  $A$  — молекула углеводорода).

Из этих данных следует, что присоединение диметилцианометильных свободных радикалов к внутренней двойной связи протекает в очень незначительной степени. В условиях проведенных опытов указанные радикалы преимущественно рекомбинируют. В аналогичных условиях, как нами было показано ранее (1), для углеводородов, содержащих винильную группу, основной реакцией является присоединение свободных радикалов к двойной связи. Свободные радикалы  $RA\cdot$ , образующиеся в результате актов взаимодействия первичных радикалов  $R\cdot$  с 2-бутеном, отличаются низкой реакционноспособностью. Это вытекает из характера продуктов их дальнейшего превращения, образование которых отвечает схеме:



Соединению  $RAR$  следует приписать строение динитрила 2,2',3,4,5,5'-гексаметиладипиновой кислоты. Продукты диспропорционирования радикалов  $RA\cdot$  (реакция (4)), которые на отдельные соединения разделить не удалось, охарактеризованы как эквимолекулярная смесь насыщенного и ненасыщенного компонентов. Образование нитрила изомасляной кислоты ( $RH$ ) с тем же выходом, что и при проведении реакции в других углеводородах (1), по-видимому, является результатом диспропорционирования первичных свободных радикалов.

**Разложение** метилфенилтриазена в различных средах. Опыты с низкокипящими углеводородами проводились в небольшом автоклаве при средней загрузке 1 г триазена (конц. 3 мол. %) Опыты с полимерами проводились в ампулах, снабженных тубусом и отводом, соединенным с газовой бюреткой. По окончании разложения (8 час при 110°) через тубус заливалась вода, и содержимое ампулы пропаривалось до прекращения выделения «застывшего» в полимере газа. В опыт бралось 2 г полимера; соотношение всех компонентов приведено в табл. 1.

Определение выхода метиланилина при разложении триазена в изопропилбензоле и в набухшем полистироле производилось путем последовательного использования бромид-броматного способа и экспресс-метода Щетининой <sup>(2)</sup>.

Продукты разложения динитрила азоизома сляной кислоты в 2-бутене. 20 г динитрила разложено в автоклаве в 135 г 2-бутена при 80°. После отгонки не вошедшего в реакцию бутена выделены продукты:

а) Динитрил тетраметилантарной кислоты 13 г (выход 79% от теории); т. пл. 168—168,5°; лит. 169° <sup>(3)</sup>. Проба смешения 168,5°.

б) Нитрил изомасляной кислоты 0,64 г (выход 3% от теории) определен по омылению толуольной фракции, полученной при отгонке толуола, предельно введенного в реакционную смесь, освобожденную от 2-бутена и от основной массы динитрила тетраметилантарной кислоты; последнее соединение, при условии использования примененной методики, не омыляется <sup>(4)</sup>.

в) Фракция т. кип. 25—26°/0,5 мм. Выход 0,7 г (2% от теории)  $d_4^{19,5}$  0,8123;  $n_D^{19,5}$  1,4248.

Найдено %:	N 11,19; 11,39;	M 118,5.	Йодное число 102
$C_8H_{15}N(RAH)$ . Вычислено %:	N 11,20;	M 125.	Йодное число 0
$C_8H_{13}N(RA_{(-H)})$ . Вычислено %:	N 11,38;	M 123.	Йодное число 206.

г) Фракция т. кип. 102—105°/0,5 мм.  $d_4^{20}$  0,9250;  $n_D^{20}$  1,4620. Выход 0,85 г (3,5% от теории).

Найдено %:	C 74,27; 74,35;	H 10,27; 10,30;	N 14,34; 14,45;	M 187,5
$C_{12}H_{20}N_2(RAR)$ . Вычислено %:	C 75,00;	H 10,41;	N 14,58	MR 57,24
				M 192;
				MR 57,07

д) Смолистый, неперегоняющийся остаток 1,5 г.

Найдено %: N 15,41; M 232.

Содержание связанных диметилцианометильных радикалов (по % азота) 6,5% от исходного количества.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
20 VI 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 494. <sup>2</sup> Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, 1949, стр. 166, 212. <sup>3</sup> F. K. Beilstein Handbuch der organischen Chemie, 2, S. 707. <sup>4</sup> P. Bruin, A. F. Bickel, E. C. Kooyman, Rec. Trav. Chim., 71, 1115 (1952).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. ПАТРИКЕЕВ

МЕХАНИКА ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. А. Кarginым 2 I 1958)

1. Ряд фактов, наблюдаемых при вальцевании, дроблении и механических деформациях полимерных веществ, истолковывается теоретически как следствие механического разрыва полимерных молекул <sup>(1)</sup>.

В последние годы экспериментально доказано, что в результате механических разрывов полимерных молекул образуются свободные полимерные радикалы (макрорадикалы), которые могут быть использованы в качестве центров радикальной полимеризации <sup>(2, 3)</sup>.

Разрабатываются новые научные дисциплины — механохимия <sup>(3)</sup> и физико-химическая механика <sup>(4)</sup>.

2. Идеи о механических внутримолекулярных напряжениях <sup>(5)</sup> и о валентных связях как квазиупругих стержнях <sup>(6)</sup> возникли давно.

Если предположить, что акту механического разрыва предшествует стадия упругого растяжения, то можно будет применить методы механики для изучения элементарного акта растяжения и разрыва полимерной молекулы. Известно, что первая стадия растяжения гибкой полимерной молекулы под действием внешних сил представляет собой ее выпрямление вследствие изменения конфигурации молекулы, приводящее к уменьшению энтропии системы. Средне-статистическое значение модуля упругости ( $a_s$ ) при «конфигурационно-энтропийной» деформации идеализированной углеводородной полимерной молекулы можно оценить величиной порядка  $1 \cdot 10^{-8}$  дин/связь <sup>(7, 8)</sup>. Для формальной оценки изменения энергии молекулы при механической деформации целесообразно ввести понятие «удельная плотность энергии» ( $g_s$ ), рассчитываемое как частное от деления работы растяжения на объем растягиваемого участка молекулы. Удельная плотность энергии при конфигурационной деформации не велика и составляет  $g_s \simeq 0,05 V_s$  кал/см<sup>3</sup>, где  $V_s$  — работа растяжения в кал/моль. При  $V_s$  порядка 200 кал/моль  $g_s \simeq 10$  кал/см<sup>3</sup>.

Постулированное упругое растяжение полимерной молекулы, происходящее за счет растяжения валентных углов и валентных связей, может осуществляться только после полного выпрямления молекулы. Если принять длину полностью выпрямленной молекулы за единицу, то модуль упругости ( $a_c$ ) в начальной стадии упругого растяжения углеводородной полимерной цепочки в очень грубом приближении оценивается величиной порядка  $2,5 \cdot 10^{-3}$  дин/связь <sup>(9)</sup> или  $5,6 \cdot 10^{-3}$  дин/связь <sup>(7)</sup>. При аппроксимации зависимости напряжения ( $\sigma$ ) от удлинения ( $\epsilon$ ) законом Гука, порядок прочности С—С связи грубо оценивается величиной  $5,7 \cdot 10^{-4}$  дин/связь <sup>(7)</sup>. По нашему мнению, эти данные по оценке жесткости и, особенно, прочности полимерной молекулы сильно занижены, так как они не учитывают существенного увеличения наклона потенциальной кривой по мере растяжения ковалентной связи и роль других факторов. Можно предположить, что порядок значения модуля равен  $a_c \simeq 7 - 12 \cdot 10^{-3}$  дин/связь; тогда

прочность С—С связи можно оценить величиной порядка  $0,2 \cdot 10^{-2}$  дин/связь\*, а относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon_z$ ) окажется не менее 0,2—0,3. Независимо от значения параметров механических свойств, потенциальная энергия, накапливаемая при упругом растяжении, должна быть соизмерима с величиной энергии диссоциации ковалентной С—С связи ( $V_0$ ), так как при растяжении должно быть обеспечено растяжение всех валентных углов и всех валентных связей, образующих молекулярную цепочку. Удельная плотность энергии при упругом растяжении ( $g_c$ ) очень велика и составляет  $g_c \simeq 54 V_c$  кал/см<sup>3</sup>, где  $V_c$  — работа растяжения, в ккал/моль; при  $V_c = 20$  ккал/моль  $g_c$  имеет значение порядка  $10^3$  кал/см<sup>3</sup>, т. е. на два порядка больше, чем при конфигурационно-энтропийной деформации. Таков вывод, являющийся следствием распространения основных положений механики на рассмотрение явления механического растяжения полимерной молекулы.

3. Упруго растянутую полимерную цепочку можно рассматривать в качестве квазиупругого стержня, сокращающегося при уменьшении внешнего воздействия самопроизвольно за счет накопленной при растяжении потенциальной энергии и совершающего при этом работу против внешних сил. Этот процесс окажется обратимым, если не будет проявляться возбуждения (активации) валентных связей и не произойдет химических превращений. Однако благодаря значительному увеличению внутренней энергии при упругом растяжении валентных связей вероятность возбуждения — активации связей должна быть велика; вряд ли приходится сомневаться в статистическом характере этого эффекта. Степень активации при разрыве упруго растянутой полимерной молекулы должна быть особенно значительной. Известны попытки экспериментальной оценки величины энергии механической активации без теоретического рассмотрения элементарного акта растяжения и разрыва полимерной молекулы (<sup>10</sup>).

4. Для механики полимерных молекул фундаментальное значение имеет рассмотрение элементарного акта разрыва упруго напряженной полимерной молекулы. Термодинамическое равновесие упруго растянутой молекулярной цепочки обусловлено соотношением упруго напряженного состояния молекулы и действия внешних сил. При механическом разрыве цепочки, т. е. при нарушении целостности хотя бы одной единственной атомной связи, состояние термодинамического равновесия одновременно с разрывом ковалентной связи будет нарушено вследствие исключения возможности внешнего механического воздействия на молекулу.

Для оценки соотношения работы внешних сил на упругое растяжение молекулярной цепочки и на образование макрорадикалов при механическом разрыве достаточно учесть число валентных связей ( $n$ ) у растянутой молекулы. Если допустить, что разрыв произойдет по месту одной из валентных связей, то относительная доля работы внешних сил на образование двух макрорадикалов окажется очень незначительной, так как составили лишь  $1/n$  часть общей работы растяжения молекулы из  $n$  звеньев. Это важное обстоятельство необходимо учитывать не только при теоретической оценке работы образования макрорадикалов, но также и при оценке величины поверхностной энергии при образовании поверхности раздела в случае разрыва полимерного тела (<sup>11</sup>).

Энергия, накопленная при упругом растяжении молекулярной цепочки, очень значительна и она окажется тем большей, чем ближе по величине работа растяжения единичной валентной связи к энергии диссоциации С—

---

\*Принимая средне-эффективное сечение ( $s_0$ ) полимерных молекул равным  $25 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, получаем соответственно значения модуля упругости  $E_c = \frac{a_c}{s_0} \simeq 3,5 \cdot 10^6$  кГ/см<sup>2</sup> и напряжения при разрыве  $f_z = \frac{\sigma_z}{s_0} \simeq 0,8 \cdot 10^6$  кГ/см<sup>2</sup>.

С-связи. Для точной оценки значения удельной плотности энергии перед разрывом молекулы знания средней величины энергии диссоциации окажется недостаточно, из-за проявления колебаний энергии валентных связей, которые должны подчиняться статистическим закономерностям. Поэтому прочность упруго-растянутой молекулярной цепочки должна зависеть от времени. При механическом разрыве упруго напряженной молекулярной цепочки термодинамическое равновесие должно нарушиться мгновенно. Тогда, вследствие исключения возможности совершать механическую работу, наряду с процессом активации валентных связей, должно иметь место превращение и рассеяние энергии. Установление соотношения энергетических затрат на эти превращения представляет важную, но еще не решенную задачу. При механическом разрыве упруго напряженной полимерной молекулы диссипативные процессы должны иметь взрывообразный характер, если скорость самопроизвольного сокращения частей разорвавшейся молекулы будет достаточно велика.

Имеются основания для предположения о том, что диссипативные процессы при упругом разрыве полимерной молекулы являются основными. В частности, естественно предположить, что сильная электризация и теплообразование, наблюдаемые при «холодной» пластикации (15—20°С) полиизобутилена на вальцах, обусловлены механическим упругим разрывом молекул. При термической диссоциации упруго не напряженных полимерных молекул диссипативных эффектов, естественно, ожидать не следует. Важно также обратить внимание на то, что при механическом разрыве локальных межмолекулярных вандерваальсовых связей или водородных связей также нет оснований ожидать диссипации энергии, так как упругого растяжения при этом не будет, из-за существенно меньшей механической жесткости этих связей и вследствие возможности поочередного разрыва этих связей.

Однако для обсуждения данного вопроса уже нельзя ограничиться механикой полимерных молекул, а необходимо затронуть проблемы деформации полимерных систем. Следует специально отметить, что развиваемые представления основываются на утверждениях об удивительно большой жесткости и механической прочности ковалентных химических связей ( $C-C$ ,  $C-O$ ,  $C-S$ ). Тем самым развиваемые представления основываются на фундаментальном утверждении о коренном, качественном отличии прочных ковалентных химических связей от существенно менее прочных физических связей. Именно эта особенность строения полимерных молекул оказывается существенной и с точки зрения химии, и с точки зрения механики. К сожалению, это обстоятельство не только не учитывается, но часто молчаливо ставится под сомнение или даже отвергается.

5. В настоящее время еще нет возможности непосредственно экспериментально изучать элементарный акт упругого растяжения и механического разрыва полимерной молекулы. Отсутствуют также надежные, достоверные исходные данные для теоретической количественной оценки механических и энергетических параметров, рассматриваемых в данной статье. Однако указанные обстоятельства не должны препятствовать разработке механики полимерных молекул.

Представления о механическом разрыве полимерных молекул, сопровождаемом образованием полимерных радикалов и активацией валентных связей, послужили основанием для разработки программы работ по синтетической модификации полимеров (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>), а также работ в области изучения некоторых технологических проблем и изучения особенности молекулярного механизма деформации полимерных тел (<sup>12</sup>).

Однако представления об упругих растяжениях полимерных молекул используются еще в недостаточной мере, а представления о диссипативных процессах, сопровождающих упругий разрыв полимерных молекул, еще совсем не используются. Между тем, признание наличия эффекта рассеяния энергии при упругом разрыве полимерных молекул позволяет наме-



тить новые пути решения некоторых важных проблем в области полимеров.

Разработка программы работ может быть основана на общем правиле, согласно которому при изучении механических деформаций полимерного тела следует учитывать возможность проявления упругих растяжений и механического разрыва полимерных молекул, сопровождаемого не только образованием радикалов и активацией валентных связей, но и диссипативными процессами. Сформулированное правило целесообразно использовать также и при решении проблем прочности твердых тел; для этой цели рекомендуется выяснить, не содержит ли данное твердое тело полимерных молекул, упругое растяжение которых может оказать существенное влияние на механические свойства тела даже при ничтожном содержании полимерных молекул из-за очень большой прочности и жесткости последних.

6. Важным разделом рекомендуемой программы работ является изучение механического растяжения полимерных систем. Нами показана возможность разработки молекулярной теории, основанной на признании определяющего значения упругих растяжений гибких полимерных углеводородных молекул при деформации эластичного тела <sup>(13)</sup>.

Придавая важное значение упругому разрыву, можно истолковать природу трибоэлектричества при механическом разрыве полимерных тел, а также понять причину электризации при трении полимерных тел о твердые тела. Наконец, если предположить, что упругий разрыв полимерных молекул происходит при механических деформациях животных и растительных тканей, то представится возможность сформулировать гипотезу для истолкования причины направленного роста этих тканей. Таким образом, развиваемые идеи могут быть использованы при изучении достаточно широкого круга явлений в области полимерных и твердых тел

Поступило  
26 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Staudinger, W. Heuer, Ber., **67**, 1159 (1934); Н. В. Михайлов, В. А. Каргин, Тр. 4 Конфер. по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1948, стр. 138—157; В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **105**, № 4, 751 (1955); Н. К. Барамбойм, ДАН, **114**, № 3, 568 (1957). <sup>2</sup> D. J. Angier, W. F. Watson, Polym. Sci., **20**, 235 (1956). В. А. Каргин, Б. М. Коварская и др., ДАН, **112**, № 3, 485 (1957). <sup>3</sup> А. А. Берлин, ДАН, **110**, № 3, 401 (1956); L. C. Bateman, Ind. and Eng. Chem., **49**, № 4, 704 (1957). <sup>4</sup> П. А. Ребиндер, Тр. 3 Всесоюз. конфер. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 7—18. <sup>5</sup> A. Bayer, Ber., **18**, 227 (1885). <sup>6</sup> N. Biemann, Verh. Deutsch. Phys. Ges., **16**, 737 (1914). <sup>7</sup> П. П. Кобелько, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952. <sup>8</sup> Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, 1953. <sup>9</sup> W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **29**, 1095 (1946). <sup>10</sup> А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, ДАН, **71**, № 2, 319 (1950). <sup>11</sup> Г. А. Патрикеев, Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, научно-техн. конфер. 22—24 XII 1954, Л., 1956, стр. 78—86. <sup>12</sup> В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, ЖФХ, **30**, № 8, 1903 (1956). <sup>13</sup> Г. А. Патрикеев, Тез. докл. 9 Конфер. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР (1956), стр. 145; Каучук и резина, № 4, 37 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. РЕЙТЛИНГЕР, А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Л. С. ФЕЛЬДШТЕЙН

**О ПРИРОДЕ СВЯЗЕЙ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ  
ПРОСТРАНСТВЕННО-СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИБУТАДИЕНА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1958)

Влияние пространственного структурирования на газопроницаемость полимеров изучалось ранее рядом исследователей. Одним из практически важных случаев структурирования является образование пространственных сеток в каучуке за счет присоединения серы при вулканизации. Баррер и Скироу <sup>(1)</sup> показали, что газопроницаемость каучука убывает нелинейно с увеличением количества связанной каучуком серы. Увеличение густоты пространственной сетки приводит, одновременно, к уменьшению констант диффузии и растворимости газа в полимере, в связи с чем константа проницаемости, представляющая произведение этих двух величин, является весьма чувствительным показателем при изучении структурирования полимеров. Помимо общего снижения газопроницаемости, рост густоты сетки в полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии, сопровождается увеличением кажущихся энергий активации проницаемости и диффузии, а также константы  $D_0$ , характеризующих температурную зависимость проницаемости и диффузии <sup>(1)</sup>.

Уменьшение проницаемости и повышение энергии активации проницаемости наблюдалось также при окислении каучука <sup>(2)</sup>, при действии коротковолновой радиации на полиэтилен <sup>(3)</sup> и в других случаях пространственного структурирования полимеров. Рост числа узлов пространственной сетки в полимере сопровождается повышением температуры стеклования полимера. Если учесть, что температура стеклования и газопроницаемость полимера зависят от гибкости цепных молекул, то изменение этих величин при структурировании полимера должно находиться в определенном отношении. Это отношение может быть выражено зависимостью между логарифмом газопроницаемости и температурой стеклования, имеющей для серных вулканизатов каучука линейный характер <sup>(4)</sup>.

Специфические свойства пространственно-структурированных полимеров зависят от густоты, регулярности расположения и химической природы поперечных связей <sup>(5)</sup>. Определение зависимости газопроницаемости от количества связанной серы в каучуке не позволяет однозначно ответить на вопрос о влиянии густоты поперечных связей, так как известно, что сера, помимо образования межмолекулярных связей, может присоединяться также и внутримолекулярно. Образовавшиеся в результате присоединения серы группы —S—S—; H—S— и др. обладают большой полярностью, способствующей развитию межмолекулярных сил и снижению газопроницаемости. Действительно, линейные полимеры, содержащие значительное количество серы, как в основной цепи — тиоколы — <sup>(6)</sup>, так и в виде присоединенной к основной цепи серы <sup>(7)</sup> характеризуются пониженной газопроницаемостью. Незначительной газопроницаемостью обладает также эбонит <sup>(8)</sup> — пространственно-структурированный продукт соединения каучука с серой. Возможность выяснения раздельного влияния мостичных ковалентных и межмолекулярных связей на газопроницаемость представляет большой интерес.

Для решения этой задачи нами были исследованы пространственно-структурированные полибутадиены, отличающиеся химической природой поперечных связей, густота которых характеризовалась величиной равновесного высокоэластического модуля, определенного по методике (9).

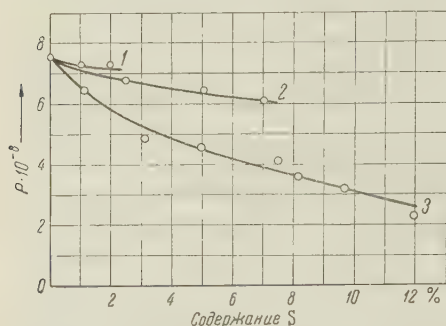


Рис. 1. Зависимость азотопроницаемости полибутадиена при 20° от содержания серы. 1 — растворенная сера, 2 — внутримолекулярно-связанная сера, 3 — вулканизат с серой и дифенилгуанидином

гуанидином — преимущественно полисульфидные связи (10, 11). В качестве объектов исследования применялись образцы диаметром в 80 мм и толщиной 0,5 мм, получавшиеся способом горячего прессования. Определение газопроницаемости производилось на термостатированном приборе Шума на (12). В качестве газа был использован азот (99,6% N<sub>2</sub>) из баллона, подвергавшийся перед поступлением в прибор предварительной осушке. Величины газопроницаемости  $P$  выражались в см<sup>3</sup> (н. т. д.) сек<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> атм<sup>-1</sup>, значения равновесного модуля  $E_{\infty}$  в кг/см<sup>2</sup>.

Для оценки влияния дополнительных межмолекулярных сил, возникающих при введении в каучук серы, на изменение газопроницаемости, было предварительно проведено изучение газопроницаемости полибутадиенового каучука, содержащего растворенную, внутримолекулярно-связанную и мостичную серу.

Полученные результаты приведены на рис. 1. Растворенная сера, концентрация пересыщенных растворов которой в полибутадиене при 20° не превышает 2%, не оказывает существенного влияния на азотопроницаемость каучука. Небольшое изменение проницаемости наблюдается также и в случае внутримолекулярно-связанной серы (кривая 2 — для продукта взаимодействия диенов с меркаптаном). Наибольший эффект в снижении проницаемости полибутадиена вызывает сера, способствующая образованию пространственной структуры (кривая 3 — серный вулканизат с дифенилгуанидином). Таким образом, мостичные серные связи, возникающие между цепными молекулами полимера, оказывают более сильное влияние на снижение газопроницаемости, чем одинаковое количество содержащейся серы групп, присоединенных внутримолекулярно.

Наличие зависимости газопроницаемости от концентрации узлов пространственной сетки позволяет установить связь между газопроницаемостью и равновесным высокоэластическим модулем.

На рис. 2 приведена в качестве примера характерная зависимость равного

Образование пространственных сеток в полибутадиене (СКБ-40) достигалось: нагреванием в прессе при 220°; воздействием излучения Co<sup>60</sup>; нагреванием с серой и дифенилгуанидином; нагреванием с серой и тиурамом. Густота сеток варьировалась как за счет времени нагревания или облучения, так и путем изменения содержания вулканизующих агентов. Предполагалось, что при высокой температуре (220°) пространственное структурирование преимущественно протекает за счет раскрытия двойных связей, при облучении Co<sup>60</sup> возникают связи типа —С—С—, при вулканизации с тиурамом — моносulfидные, а с дифенил-

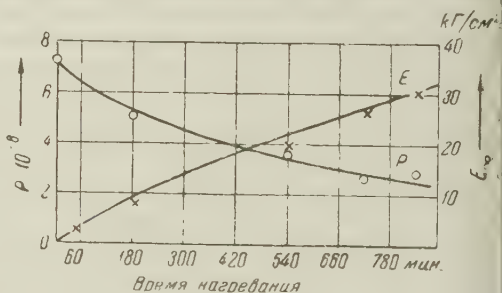


Рис. 2. Изменение равновесного модуля и азотопроницаемости полибутадиена при нагревании (220°)



весного модуля и азотопроницаемости от времени нагрева полибутадиена при 220°. Уменьшение газопроницаемости, наблюдающееся в процессе пространственного структурирования, сопровождается обратно пропорциональным увеличением равновесного модуля. Соотношение между газопроницаемостью и равновесным модулем может быть выражено при помощи простой зависимости:

$$\lg P = \lg P_1 - kE_{\infty},$$

где  $P$  и  $P_1$  — газопроницаемости вулканизата и каучука, соответственно,  $E_{\infty}$  — равновесный высокоэластический модуль,  $k$  — коэффициент пропорциональности. Зависимости  $\lg P$  от  $E_{\infty}$  при различных температурах изображены на рис. 3. Как следует из полученных данных, химическая природа связи не оказывает существенного влияния на изменение газопроницаемости полибутадиена при пространственном структурировании. При одном и том же значении высокоэластического модуля значение  $\lg P$  остается приблизительно постоянным для сеток различной химической природы. Однако этот вывод может быть сделан только по отношению к достаточно редким сеткам (до  $E_{\infty} = 30-40$  кГ см<sup>-2</sup>), так как при более густых

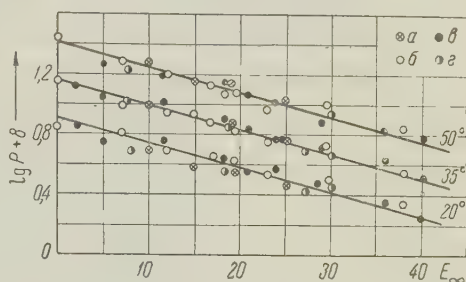


Рис. 3. Зависимость логарифма азотопроницаемости от равновесного модуля.  $a$  — облучение  $\text{Co}^{60}$ ,  $b$  — нагревание с серой и дифенилгуанидином,  $в$  — нагревание с серой и тиурамом,  $г$  — нагревание при 220°

сетках возможно индивидуальное влияние природы связей на газопроницаемость полимеров. В случае редких сеток основная роль в снижении гибкости цепных молекул и уменьшении проницаемости принадлежит мостичной связи, по сравнению с которой межмолекулярные силы, обусловленные химической природой этой связи, в первом приближении не имеют существенного значения.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступило  
13 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Pol. Sci., **3**, 549, 564 (1948). <sup>2</sup> Л. Л. Шанин, ДАН, **99**, 1053 (1954). <sup>3</sup> J. Sobolev et al., J. Pol. Sci., **17**, 417 (1955). <sup>4</sup> Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер, Б. Е. Рубинштейн, ЖФХ, **30**, 592 (1956).
- <sup>5</sup> Б. А. Догадкин, М. М. Резниковский, Усп. хим., **24**, 801 (1955). <sup>6</sup> T. R. Sager, J. Res. Nat. Bur. Stand., **19**, 181 (1937). <sup>7</sup> G. E. Meyer et al., Rubb. World., **136**, 532 (1957). <sup>8</sup> R. M. Barrer, Trans. Farad. Soc., **36**, 644 (1940). <sup>9</sup> Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зувев, Тр. Научн.-иссл. инст. резин. пром., **2**, 35 (1955). <sup>10</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, **85**, № 5, 1069 (1952). <sup>11</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Колл. журн., **15**, 347 (1953). <sup>12</sup> A. C. Shuman, Ind. and Eng. Chem., **16**, 58 (1944).

Н. Я. ЧЕРНЯК, Н. Н. БУБНОВ, В. В. ВОЕВОДСКИЙ, Л. С. ПОЛАК  
и Ю. Д. ЦВЕТКОВ

ОБ ОБРАЗОВАНИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И АТОМОВ ПРИ  
РАДИОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 77 °К

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 I 1958)

В литературе имеются указания на то, что при действии ионизирующих излучений (рентгеновские лучи,  $\gamma$ -лучи, быстрые электроны и т. д.) на углеводороды, в результате разрыва С—С- или С—Н-связей происходит образование свободных радикалов (<sup>1</sup>). При радиоллизе жидких углеводородов время жизни радикалов весьма мало, стационарные концентрации их невелики и об образовании их можно предположительно судить только по составу конечных продуктов. Так, например (<sup>2</sup>), при воздействии излучения на жидкий гептан (источник  $\text{Co}^{60}$  Физико-химического института им. Л. Я. Карпова) глубина превращения линейно растет с увеличением дозы, достигая  $\approx 10\%$  при дозе  $3 \cdot 10^8$  г.

В качестве основных продуктов радиолиза, наряду с жидкими продуктами с одной и двумя сопряженными двойными связями, образуются  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ , который можно рассматривать как димер гептильного радикала, предполагая в качестве первичных продуктов диссоциации гептана атомарный водород и радикал  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ . Для непосредственного доказательства этого предположения было проведено облучение гептана при низкой температуре в замороженном состоянии, при которой, ввиду малой подвижности радикалов и атомов, образующихся под действием  $\gamma$ -квантов, рекомбинация их затруднена и можно было ожидать, что удастся накопить значительные концентрации замороженных таким образом свободных радикалов. Облучение гептана, а также других углеводородов в твердом, замороженном состоянии проводилось на упомянутой установке. Навеска чистого углеводорода в тщательно эвакуированной запаянной кварцевой ампуле ( $d = 2-4$  мм) помещалась на дно высокого стеклянного сосуда Дьюара, наполненного доверху жидким азотом. По мере испарения жидкий азот доливался в сосуд для того, чтобы ампулы все время оставались под уровнем азота. При этом выход тетрадекана оказался приблизительно в 2 раза меньше, чем в гептане, облученном в жидком состоянии.

Для обнаружения радикалов, их идентификации и измерения их концентрации облученные образцы переносились без размораживания в специальный сосудик Дьюара из пенопласта, помещенный в резонатор спектрометра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Нами были использованы два прибора ЭПР. Для установления наличия радикалов и для определения характера сверхтонкой структуры соответствующих спектров ЭПР изучавшихся углеводородов применялся прибор с высокочастотной модуляцией магнитного поля, позволяющей фотографировать на экране электронного осциллографа первую производную спектра. Чувствительность этого прибора, работающего на длине волны  $\sim 3$  см, составляла примерно  $4 \cdot 10^{-10}$  моле дифенилпикрилгидразила. Измерение величины расщепления сверхтонкой структуры спектра производилось ядерным измерителем магнитного поля. Оценка концентрации свободных радикалов в исследованных образцах

проводилась путем сравнения интегральной интенсивности сигнала ЭПР на обычном видео-спектрометре с соответствующей величиной для заданного количества парамагнитной соли  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

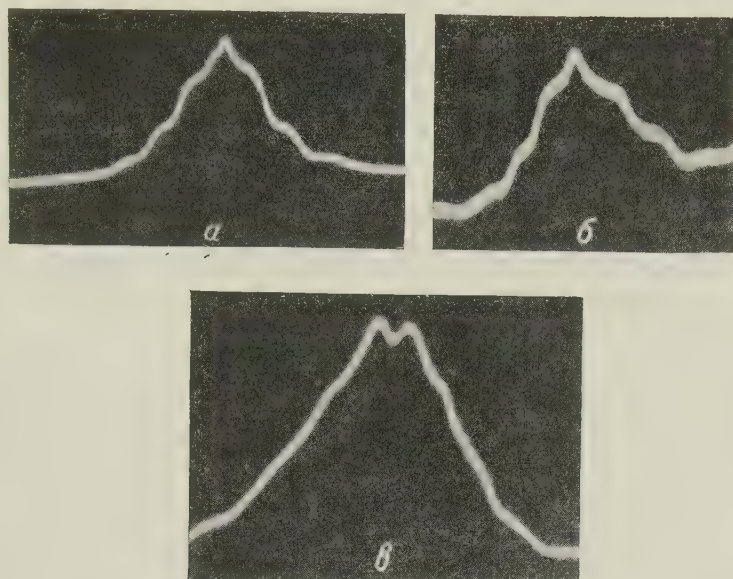


Рис. 1. Спектры электронного парамагнитного резонанса алкильных радикалов, возникающих при  $\gamma$ -облучении: гексана (а), гептана (б) и цетана (в)

Были изучены следующие углеводороды: гексан, гептан, октан, додекан, цетан, изооктан, циклогексан, бензол и толуол. Во всех случаях наблюдались интенсивные сигналы ЭПР с величиной  $g$ -фактора, близкой к 2,0. В случае парафиновых углеводородов и циклогексана наблюдалась вполне отчетливая картина сверхтонкого расщепления, вследствие которого суммарная ширина линии составляет от 100 до 170 эрстед.

Как видно из приводимых фотографий (рис. 1), характер сверхтонкой структуры существенно меняется с изменением структурных характеристик исходной молекулы. Спектры аналогичного типа наблюдались Горди и Мак-Кормик<sup>(3)</sup> при облучении рентгеновскими лучами диметил- и диэтилртути, диэтилцинка и т. д. и приписываются этими авторами алкильным радикалам. Спектров такого рода, полученных при облучении углеводородов, в литературе до сих пор не приводилось.

Другой особенностью спектров ЭПР исследованных нами облученных в замороженном состоянии углеводородов является наличие в них значительных концентраций атомов водорода, на что указывают два узких сигнала, симметрично расположенных примерно на расстоянии 250 эрстед по обе стороны от сигнала алкильного радикала (см. рис. 2). Атомы водорода наблюдались<sup>(4)</sup> при облучении  $\gamma$ -лучами твердых, замороженных при  $-77^\circ$  кислот (фосфорной, серной и хлорной), однако трудно было предполагать, что время жизни их окажется в наших условиях достаточным для сохранения заметных концентраций в течение сколько-нибудь длительного времени. Проведение повторных измерений в течение двух недель показало,

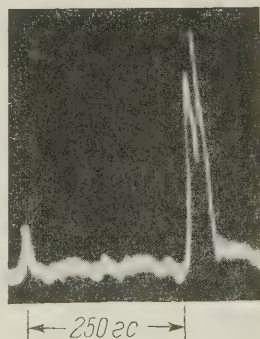


Рис. 2. Компонента дублета спектра атома водорода (1) и спектра алкильного радикала (2)



что как алкильные радикалы, так и атомы водорода достаточно стабильны при температуре жидкого азота. Прямыми опытами было установлено также, что после удаления жидкого азота концентрация атомов водорода начинает убывать только после 10—12 сек., а концентрация радикалов — через 30—35 сек. Из этого следует, что при операции переключивания ампул из одного сосуда Дьюара в другой (при введении их в резонатор) никакого сколько-нибудь заметного изменения концентраций активных частиц не происходит.

С другой стороны, на этом основании можно предположить, что атомы водорода стабилизируются не в объеме замороженных углеводородов, а на внутренней поверхности кварцевой ампулы. На возможность такой стабилизации атомов водорода при облучении льда указывается также в работе (4).

Детальный анализ полученных спектров ЭПР свободных радикалов приводит в задачу настоящей статьи. Следует, однако, сделать несколько качественных замечаний. Прежде всего обращает на себя внимание сам факт наличия сверхтонкой структуры и аномально большая величина расщепления (порядка 25 эрстед). По Горди (3) это указывает, во-первых, на возможность каких-то перемещений атомов H в радикале по отношению к неподвижному углеродному скелету, обеспечивающих появление сверхтонкой структуры, и, во-вторых, на наличие заметной плотности неспаренного электрона на атомах водорода. Большое число компонент сверхтонкой структуры (см. рис. 1) показывает далее, что в расщеплении принимают участие, по-видимому, не только атомы водорода, непосредственно связанные с атомом углерода, несущим свободную валентность, но также, в крайней мере, атомы водорода, расположенные в  $\beta$ -положении. Сравнение спектров гексана, гептана и цетана показывает, что в случае первых двух соединений сверхтонкая структура состоит из нечетного числа компонент, а в третьем — из четного. Так как в цетане относительная вероятность разрыва связей в  $\text{CH}_2$ -группе по отношению к  $\text{CH}_3$ -группе больше, чем в гексане и гептане, то расщепление на ближайшем атоме водорода должно привести именно к четной картине. Нечетность числа компонент в случае *n*-гексана и *n*-гептана, по-видимому, можно считать указанием на то, что в этих соединениях преимущественно рвется связь  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_3$ -группах.

Проведенные нами на примере гептана количественные измерения концентрации свободных радикалов при дозе  $\sim 10^7$  г сопоставлены в табл. 1 с данными по химическому анализу пробы, облученной в совершенно идентичных условиях.

Таблица 1

Количество радикалов	
По данным парамагнитного резонанса, на 1 г	По данным расчета из количества полученного продукта радиолиза на 1 г
$(4,9 \pm 1) \cdot 10^{18}$ $(7,1 \pm 1) \cdot 10^{18}$	$6,1 \cdot 10^{18} \pm 10\%$

Учитывая возможную небольшую ошибку в дозе (10—15%), сходимости результатов обоих измерений вполне удовлетворительна. Близкое совпадение с данными анализа, с одной стороны, подтверждает правильность метода оценки концентраций, а с другой, показывает, что при диссоциации примерно 0,1% молекул на радикалы при температуре жидкого азота эти радикалы не вступают практически ни в какие вторичные реакции.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
11 I 1958

Институт химической физики  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Сборн. Радиационная химия, ИЛ, 1953; Сборн. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955; Disc. Farad. Soc. 12 (1952). <sup>2</sup> Л. С. Поляк, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, 119, № 2 (1958). <sup>3</sup> W. Gordy, C. G. McCormick, J. Am. Chem. Soc., 78, 3243 (1956). <sup>4</sup> R. Livingston, H. Zeldes, E. H. Taylor, Disc. Farad. Soc., 19, 166 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЮРЖЕНКО и С. С. ИВАНЧОВ

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ РЯДА НИЗШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ  
НА ЭМУЛЬСИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1958)*

В работе ряда исследователей изучалось влияние неорганических электролитов на процесс полимеризации стирола в эмульсии. Так Фрилинг Джон <sup>(1)</sup> указывают на ускоряющее действие неорганических солей на полимеризацию в эмульсии. В работе Апухтиной и Лягальной <sup>(2)</sup> изучено влияние некоторых анионов и катионов на эмульсионную полимеризацию. Петров и Юрженко <sup>(3)</sup>, изучив влияние некоторых неорганических солей на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, сводят это влияние к изменению коллоидных свойств эмульгатора под действием электролитов. Джон и сотр. <sup>(4)</sup> указывают, что электролиты влияют на механические свойства образующихся полимеров, препятствуя образованию поперечных связей (сшиванию цепей). Во всех этих исследованиях изучению подвергались только хлориды и сульфаты щелочных металлов. Данная работа посвящена изучению влияния натриевых солей ряда низших жирных кислот от ацетата до лаурата натрия на процесс полимеризации стирола в эмульсии. Такой выбор объясняется тем, что указанные соли, имея поверхностно-активный анион, могут влиять на мицеллообразование эмульгатора, на его солюбилизующую способность и таким образом специфически влиять на процесс полимеризации стирола в эмульсии. С другой стороны, в связи с тем, что технические эмульгаторы типа солей жирных кислот содержат смеси солей различной длины цепи, выяснение роли отдельных составляющих имеет важное значение для подбора эмульгирующей системы наиболее выгодными свойствами. Данные по влиянию подобных солей на полимеризацию в эмульсии в литературе полностью отсутствуют.

Исходный стирол (содержащий 99,8% мономера) обрабатывался 20% раствором NaOH, выдерживался над металлическим натрием и отгонялся в вакууме. Эмульгатором являлся очищенный от электролитов некаль (натриевая соль дибутилнафталинсульфокислоты). Соли получались нейтрализацией соответствующих жирных кислот (марки х. ч.) алкоголятом натрия по методике Харкинса <sup>(5)</sup>. В качестве инициатора применялся  $K_2S_2O_8$  (марки х. ч.). Полимеризации проводились в специальном dilatометре с магнитной мешалкой, имеющей выход для газов, которые могли образоваться при распаде инициатора. Состав полимеризационной системы (в мол. л.): эмульгатора 0,029, инициатора 0,029, соли от 0 до 0,3 (все на водную фазу). Отношение объемов углеводородной и водной фаз было 1 : 9, температура полимеризации  $50 \pm 0,1^\circ$ .

Данные о влиянии исследуемых солей на скорость полимеризации  $V$  приведены на рис. 1. Значение  $V$  находилось из графической зависимости глубины полимеризации  $S$  от времени  $t$ , имеющей линейный характер, по формуле

$$V = 0,01 \frac{\Delta S}{\Delta t} \mu \frac{1000 d_m}{M_0 \gamma},$$

где  $\mu$  — относительная доля мономера,  $\gamma$  — относительная доля водной фазы в полимеризационной системе,  $d_m$  — удельный вес мономера,  $M_0$  — молекулярный вес мономера.

Введение небольших количеств солей до концентрации 0,02 М приводит к увеличению скорости полимеризации, при концентрации выше 0,02 введение указанных электролитов действует по-разному, в зависимости от

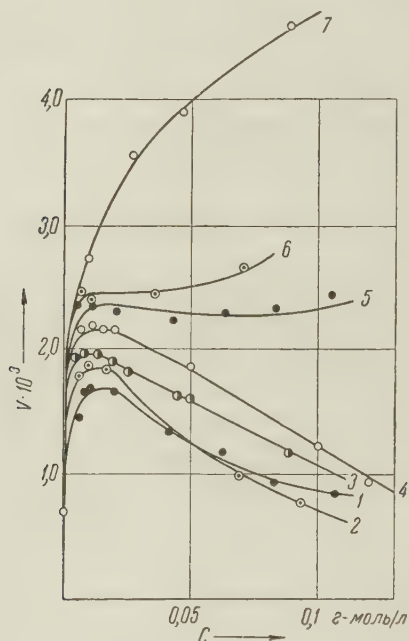


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации и природы солевых добавок; 1 — ацетат Na, 2 — пропионат Na, 3 — бутират Na, 4 — капронат Na, 5 — каприлат Na, 6 — Na-соль фракции  $C_7-C_9$ , 7 — лаурат Na

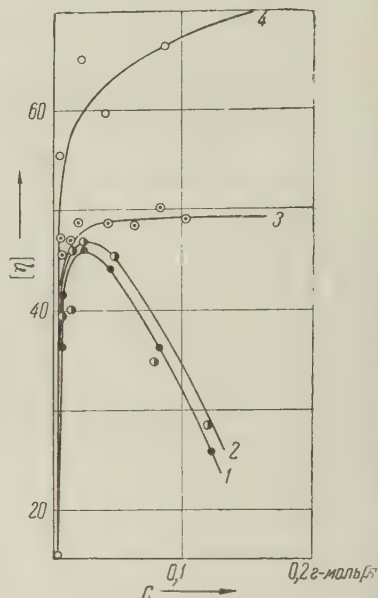


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  полученных полимеров от концентрации и природы солевых добавок; 1 — пропионат Na, 2 — капронат Na, 3 — каприлат Na, 4 — лаурат Na

природы аниона. Соли низших гомологов, от ацетата до капроната включительно, по механизму действия на полимеризационный процесс отличаются от каприлата натрия и высших членов ряда.

Для низших гомологов до капроната натрия включительно характерно, что увеличение скорости полимеризации при введении добавок солей в полимеризационную систему до концентрации 0,02 М при дальнейшем повышении концентрации солей сменяется замедлением полимеризации. При переходе от ацетата натрия к капронату натрия скорости полимеризации нарастают, хотя характер влияния солей на полимеризационный процесс и положение максимума скорости во всех случаях остаются неизменными.

Для каприлата натрия мы наблюдаем увеличение скорости полимеризации при его введении до концентрации 0,02 М, в дальнейшем скорость полимеризации практически остается постоянной и характерного для солей низшего ряда спада скорости не наблюдается. В случае высших членов ряда скорость полимеризации увеличивается симбатно с концентрацией добавок, причем тем резче, чем больше длина цепи аниона добавленной соли.

Таким образом, соли жирных кислот по характеру влияния на полимеризационный процесс делятся на две группы: 1) соли низших жирных кислот (от ацетата до капроната, дающих в зависимости от концентрации максимум скорости полимеризации, и 2) соли высших жирных кислот (высше каприлата), непрерывно повышающие скорость полимеризации с увеличением



нием концентрации соли в реакционной смеси (в тем большей мере, чем длиннее углеводородная цепь аниона). Таково же влияние исследуемых солей на величины молекулярных весов полученных полимеров (см. рис. 2). При введении добавок солей исследуемых жирных кислот в ряду от ацетата до капроната характеристическая вязкость полимеров (аналогично скорости полимеризационного процесса) вначале резко возрастает, проходит через максимум в области концентрации порядка 0,04 М, а в дальнейшем падает. Природа добавляемых солей в этом ряду на характеристическую вязкость практически не влияет: соответствующие кривые для капроната, бутирата, пропионата натрия накладываются друг на друга. Максимум характерной вязкости смещен относительно максимума скорости полимеризации в сторону большей концентрации (от 0,02 М к 0,04 М).

Для каприлата натрия и высших членов ряда максимума характеристической вязкости полимеров при увеличении содержания солей не наблюдается и на непрерывно возрастает с возрастанием содержания соли, причем в тем большей мере, чем длиннее углеводородный радикал аниона.

На основании полученных данных по скорости полимеризации и характеристической вязкости полимеров рассчитаны относительные скорости инициирования полимеризации в присутствии добавок различных солей. Как видно из рис. 3, введение добавок солей низших жирных кислот от ацетата натрия до капроната натрия включительно приводит к уменьшению скорости инициирования, тем резче выраженному, чем короче длина цепи аниона соли.

С увеличением концентрации добавок солей наблюдается уменьшение  $V_{ин}$ , хотя при концентрации 0,02 М наблюдается некоторый максимум скорости инициирования.

Для каприлата натрия скорость инициирования практически остается постоянной, в то время как для солей высших кислот (лаурат и высшие) после небольшого уменьшения (0,02 М) скорость инициирования увеличивается как с удлинением углеводородной цепи аниона соли, так и с увеличением ее концентрации.

При рассмотрении влияния исследуемых солей на процесс эмульсионной полимеризации необходимо учитывать следующие наиболее существенные факторы:

а) При введении натриевых солей жирных кислот в полимеризационную систему повышается рН водной фазы от 6,8 до 9,3—9,5 (в результате гидролиза добавляемых солей).

Такой скачок рН должен привести к возрастанию скорости эмульсионной полимеризации<sup>(6)</sup>. Этот эффект мы и наблюдаем при прибавлении первых порций исследуемых солей. При проведении полимеризации в забуференных системах такой эффект практически отсутствует.

б) Исследуемые органические соли, как и неорганические, проявляют определенный высаливающий эффект. Однако с удлинением углеводород-

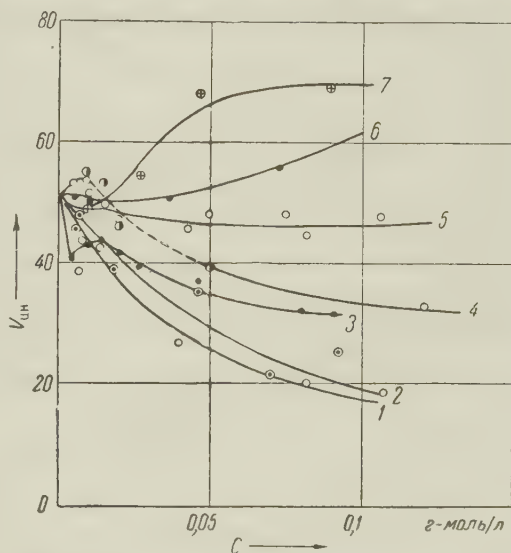


Рис. 3. Зависимость  $V_{ин}$  полимеризации от концентрации и природы солевых добавок; 1 — ацетат Na, 2 — пропионат Na, 3 — бутират Na, 4 — капрокат Na, 5 — каприлат Na, 6 — Na-соль  $C_7-C_9$ , 7 — лаурат Na

ного радикала возрастает поверхностная активность, следовательно и стабилизирующее действие анионов. Благодаря этому на эффект высаливания накладывается эффект стабилизации, причем последний при известной длине углеводородной цепи радикала будет преобладать над первым.

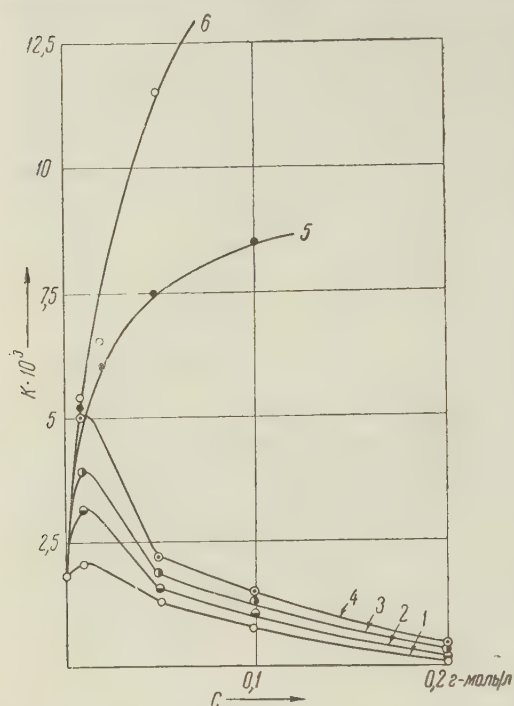


Рис. 4. Зависимость константы скорости разложения  $K$  персульфата калия от концентрации и природы солевых добавок: 1 — ацетат Na, 2 — пропионат Na, 3 — бутират Na, 4 — капронат Na, 5 — каприлат Na, 6 — лаурат Na

наших опытов (рис. 4), это влияние в значительной мере аналогично влиянию указанных солей на полимеризационный процесс в эмульсии.

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
13 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. F. Fryling, W. M. John, Ind. and Eng. Chem., **42**, 2164 (1950).
- <sup>2</sup> Н. И. Апухтина, А. М. Лягалова, Колл. журн., **17**, 415 (1956); **18**, 340 (1956).
- <sup>3</sup> Н. С. Цветков, А. И. Юрженко, Колл. журн., **18**, 362 (1956).
- <sup>4</sup> W. M. John, C. A. Urganes, C. F. Fryling, Polym. Sci., **7**, 159 (1951).
- <sup>5</sup> W. Harkins, Am. Chem. Soc., **51**, 1675 (1929).
- <sup>6</sup> А. И. Юрженко, О. Н. Бражникова, Н. И. Лихолет, Укр. хим. журн., **21**, 586 (1956).

Н. Д. СИНДЕЕВА и Н. З. КУРБАНОВА

# О КЛАРКЕ СЕЛЕНА В НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ СССР

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 3 III 1958)

Работ, специально посвященных распределению селена в горных породах земной коры, нет. Впервые величина кларкового содержания селена ( $n \cdot 10^{-7} \%$ ) была приведена И. Фогтом<sup>(13)</sup>. В опубликованной литературе различными авторами приводятся следующие значения кларка селена (табл. 1).

Все эти данные можно разбить на две группы:

1. Величины, полученные при анализе конкретных природных объектов (хотя и единичные) и, следовательно, представляющие наибольший интерес. Сюда относятся данные И. и В. Нодда, работы которых легли в основу всех последующих исследований.

2. Величины, полученные сопоставлением фактических данных предыдущих исследований (с учетом или без учета гидросферы и атмосферы) или вычислением чисто математических корреляционных зависимостей между селеном и серой. Таких данных большинство. К ним относятся данные И. Фогта, Г. Берга, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова.

Таким образом, в основу вычисления кларка селена легло ничтожно малое количество анализов магматических горных пород и, как пишет А. П. Виноградов<sup>(4)</sup>, «можно только догадываться о порядке кларка селена  $10^{-6}$ ».

Авторами настоящей статьи в 1955—1957 гг. была проведена работа, задачей которой было выяснить распространение селена в различных типах горных пород на территории Советского Союза. С этой целью был собран ряд средних проб и образцов из различных интрузивных и эффузивных комплексов горных пород различных районов СССР, а также несколько проб осадочных пород. Средние пробы по отдельным массивам составлялись из нескольких десятков штучных образцов, собранных с площади в 2—5 км<sup>2</sup>.

Полученные нами средние значения содержания селена (табл. 2) по отдельным типам горных пород пока еще не дают основания считать, что для пород различной основности кларковые содержания сильно разнятся. Это, возможно, является следствием того, что мы располагаем еще небольшим количеством анализов.

Вместе с тем обращает на себя внимание некоторая обогащенность селеном определенных регионов. Это особенно заметно для Магаданской обл., где повышенные содержания селена отмечаются не только для пород, но и для широкого круга рудных месторождений.

Таблица 1

Авторы	Год	Весовой кларк селена, %
И. Фогт <sup>(13)</sup>	1898	$n \cdot 10^{-7}$
Ф. Кларк, Г. Вашингтон	1924	$n \cdot 10^{-6}$
Г. Берг <sup>(1)</sup>	1924—30	$n \cdot 10^{-6}$
В. И. Вернадский <sup>(2)</sup>	1925—30	$n \cdot 10^{-5}$
И. и В. Нодда <sup>(10)</sup>	1930	$8 \cdot 10^{-5}$
Г. Берг <sup>(7)</sup>	1932	$8 \cdot 10^{-5}$
А. Е. Ферсман <sup>(6)</sup>	1923—33	$8 \cdot 10^{-5}$
А. П. Виноградов <sup>(3)</sup>	1949	$6 \cdot 10^{-5}$
А. П. Виноградов <sup>(4)</sup>	1956	$6 \cdot 10^{-5} *$
		$10^{-6} **$

\* В осадочных породах

\*\* 2 части кислых + 1 часть основных.



Порода	Район взятия пробы или образца, возраст	Содержание Se (% $\times 10^5$ )	Навеска, г
Среднезернистый биотитовый гранит	Объединенная проба. Талицкий массив, Алтай. Варисский	1	100
Аляскитовый гранит	Объединенная проба. Кураминский хребет, Ср. Азия. Посленижнепермский	1	100
Среднезернистый биотитовый гранит	Штуфная проба. Массив Большой Каньон, Магаданская обл. Меловой	2	100
Гранодиорит	Штуфная проба. Массив Капчагай, Магаданская обл. Меловой	2	200
Кварцевые порфиры и их туфы	Объединенная проба. Тувинская авт. обл. Нижний девон	1	100
Диабаз эффузивный	Объединенная проба. Тувинская авт. обл. Нижний девон	1	100
Габбро	Штуфная проба, Норильск. Варисский	1	100
Андезитовый габбро-диабаз	Штуфная проба. Норильск. Варисский	1	100
Оливиновый габбро-диабаз	Штуфная проба. Курейка. Нижнетриасовый	1,5	100
Оливиновый габбро-диабаз	Штуфная проба. о. Кундуй (р. Тунгуска). Нижнетриасовый	2	100
Оливиновый габбро-диабаз	Штуфная проба. Нижн. Тунгуска. Нижнетриасовый	1	100
Оливиновый диабаз	Штуфная проба. р. Неппа. Нижнетриасовый	1	100
Монцит	Штуфная проба. Каджаран, Кавказ. Миоценовый	1,4	100
Гидротермально измененный диабазовый порфирит	Штуфная проба. Каджаран, Кавказ. Миоценовый	3,7	100
Диабазовый порфирит	Штуфная проба. Кавказ. Миоценовый	0,00000	100
Мпаскит	Объединенная проба. Вишневые горы, Урал. Девонский	2,1	100
Биотитовый нефелиновый сиенит	Объединенная проба. Мариупольский щелочной массив	0,00000	80
Нефелиновый сиенит	Средняя проба. Татарский щелочной массив. Красноярский край. Послекембрийский	1	100
Диктионемовый сланец	Штуфная проба. Район Маарду. Эст. ССР, Силурийский	90	10
Диктионемовый сланец	Штуфная проба. Район Тискре. Силурийский	7,4	100
Диктионемовый сланец	Штуфная проба. Район Тывранные. Силурийский	3	10

На основании анализов, приведенных в табл. 2, можно сделать вывод о том, что в кислых, основных и щелочных породах селен содержится в количествах, более высоких, чем это приводилось в ранних исследованиях (<sup>13</sup>), и его среднее содержание близко соответствует кларкам, выведенным И. и В. Ноддак и В. И. Вернадским.

Наши анализы говорят о том, что кларк селена для горных пород СССР составляет примерно  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$  (см. табл. 3).

Итак, среднее содержание селена для всех изверженных пород СССР составляет  $\sim 1,4 \cdot 10^{-5}\%$ .

Материалы по распространению селена в осадочных породах публиковались рядом исследователей (<sup>9</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>). Величины, приводимые ими для различных районов земного шара и различных типов осадочных пород, показывают колебания содержания селена в пределах от  $n \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-5}\%$ . По данным Вильямса и Байерса (<sup>11</sup>), в донных морских отложениях у берегов Аляски и Сибири содержится селена от  $3 \cdot 10^{-8}\%$  до  $2,5 \cdot 10^{-7}\%$  (девяти анализам). Следует отметить, что объединенную пробу анализируют

Таблица 3

Породы	Распространенность на территории СССР по <sup>(2)</sup> (в % площади)	Число анализов	Содержание селена (в % $\times 10^5$ )	Средне-взвеш. содерж.
Кислые (интрузивные и эффузивные)	62,2	5	1,4	87,08
Основные и ультраосновные (интрузивные и эффузивные)	37,4	10	1,3	48,62
Щелочные	0,4	3	1,0	0,40
Сумма . . .	100,0	18		136,10

вал, собственно, только Минами. По его данным, содержание селена в европейских и японских сланцах составляет  $6 \cdot 10^{-5}\%$ . Эта величина и принята А. П. Виноградовым в качестве среднего значения для осадочных пород. Что же касается других исследователей, то полученные ими значения могут лишь частично приниматься в расчет, так как они в большинстве своем характеризуют распространение селена в участках и районах с заметно повышенным содержанием последнего.

Как видно из табл. 2, нами анализировались лишь три пробы сланцев из районов Прибалтики. Они показали колебания в содержании селена от  $3 \cdot 10^{-5}\%$  до  $9 \cdot 10^{-4}\%$ . Этих данных слишком мало для того, чтобы делать какие-либо выводы о среднем содержании селена в осадочных породах Советского Союза. Вопрос о кларке селена в осадочных породах заслуживает дальнейшего изучения.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов  
Академии наук СССР

Поступило  
26 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Берг, Геохимия минерального сырья, 1929. <sup>2</sup> В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934. <sup>3</sup> А. П. Виноградов, Тр. юбилейн. сессии, посвящ. 100-летию со дня рождения В. В. Докучаева, Изд. АН СССР, 1949. <sup>4</sup> А. П. Виноградов, Геохимия, № 1 (1956). <sup>5</sup> С. П. Соловьев, Распределение магматических горных пород в СССР, 1952. <sup>6</sup> А. Е. Ферсман, Геохимия, 1, Л., 1933. <sup>7</sup> G. Berg, Das Vorkommen der chemischen Elements auf der Erde, 1932. <sup>8</sup> F. Clark, Bull. Phil. Soc. Wash., 2, 131 (1889). <sup>9</sup> E. Minami, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. u. Phys. Kl. 1, 143 (1935). <sup>10</sup> I. Noddak, W. Noddak, Naturwiss., 18, H. 35 (1930). <sup>11</sup> K. T. Williams, H. G. Byers, Ind. and Eng. Chem., 13, № 17, 353 (1935). <sup>12</sup> F. Treleas, O. A. Beath, Selen, N.-Y., 1949. <sup>13</sup> J. H. Vogt, Zs. prakt. Geol., S. 225 (1898).

А. В. БЛАГОВЕЩЕНСКИЙ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ПРОТЕИНАЗА СЕМЯН  
PHASEOLUS AUREUS ROXB.

(Представлено академиком Н. В. Цициным 24 I 1958)

Кристаллические протеиназы растительного происхождения получены до сих пор только из млечного сока (папаин, фицин, асклепайн); из семян же были получены только протеолитически активные вытяжки. Мы смогли получить весьма активные кристаллические препараты протеиназы из проросших семян маша (*Phaseolus aureus* Roxb.). В начальной стадии исследования мы пробовали применить для этой цели методику, предложенную Киммелем и Смитом<sup>(1)</sup> для получения кристаллического папаина. Однако для протеиназы семян эта методика оказалась неприменимой, так как ионная сила растворов Киммеля и Смита оказалась слишком низкой. Повысив ионную силу и введя дробное высаливание растворов, мы получили положительные результаты.

Двухдневные проростки маша очищались от кожуры, пропускались через мясорубку, погружались в холодный ацетон, переносились на воронку Бюхнера и при отсасывании высушивались пятикратной промывкой холодным ацетоном. Такой ацетоновый препарат тщательно растирался в ступке и просеивался. 50 г полученного порошка растирались с 40 г кварцевого песка и 4%-м раствором NaCl на 0,2 М фосфатном буфере pH 5,5, к которому был добавлен цистеин (на 400 мл раствора 1,9 г цистеина). Раствор вносился порциями по 100 мл и после растирания сливался на фильтр и заменялся новой порцией.

Фильтрование велось через мязгу с отсасыванием. Через двое суток отфильтровано 325 мл опалесцирующей зеленоватой жидкости pH 5,5, к которой добавлено 65 мл 1 N раствора NaOH до pH 9. При этом образовался обильный серый осадок. После центрифугирования в течение 30 мин при 4000 об/мин надосадочная жидкость высолена добавлением твердого мелкоизмельченного сульфата аммония до 25%. Осадок удален центрифугированием и промыт холодным 25% раствором сульфата аммония. Надосадочная жидкость соединена с промывным раствором, и концентрация сульфата аммония доведена до 50%. После 48-часового стояния при 4° осадок промыт холодным 50% раствором сульфата аммония и суспендирован в 100 мл 0,02 М раствора цистеина в фосфатном буфере M/15 pH 7,3. Быстро началось образование кристаллов. Добавлено 7,5 г твердой NaCl и оставлено на 24 часа при 4°. При микроскопировании взвеси оказалось, что кристаллы составляют относительно небольшую часть взвеси (рис. 1, слева) и скрыты веществами аморфного характера.

Вес сухого остатка взвеси в 1 мл был 0,1215 г, но содержание азота в 1 мл было всего 1,71 мг (1,41%).

Активность препарата была испытана при действии на казеин и на бензоиларгининамид (этот препарат синтезирован Л. В. Уленковой). При действии на 1% раствор казеина в фосфатном буфере M/15 pH 7,3 в присутствии 0,01 М трилона Б и 10 мг цистеина в 1 мл, за 21 час расщепилось 8,4% пептидных связей (при расщеплении 80 мг казеина, содер-



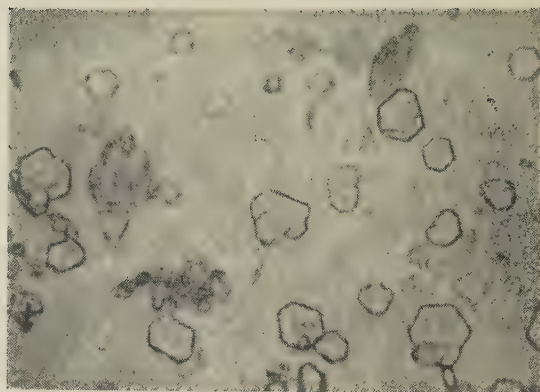
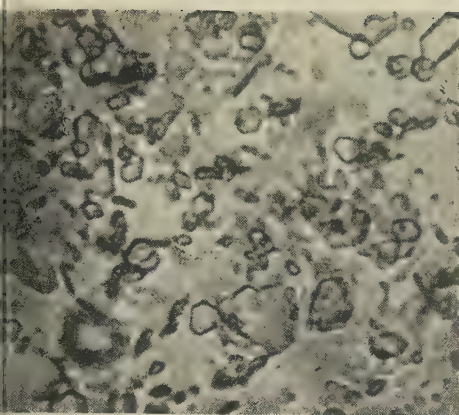


Рис. 1. Протеиназа *Phaseolus aureus* Roxb. Слева — без автолиза, справа — после автолиза. 600 ×

К статье Ю. Б. Баевского, стр. 439

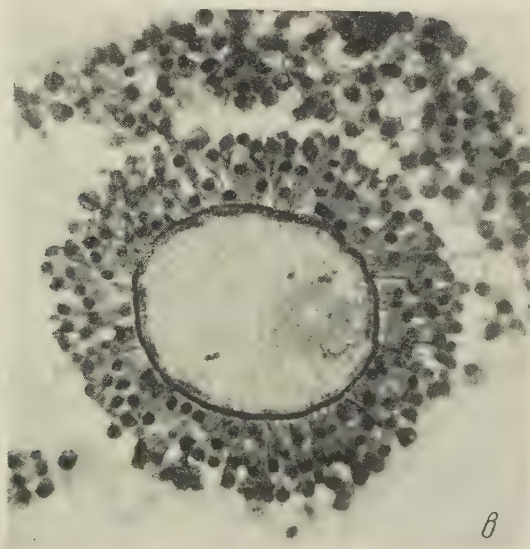
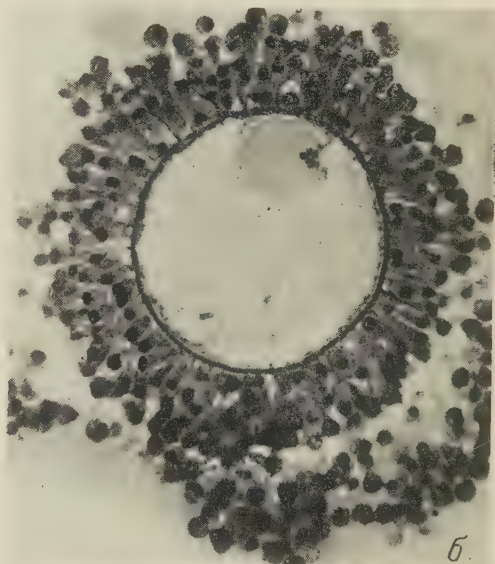
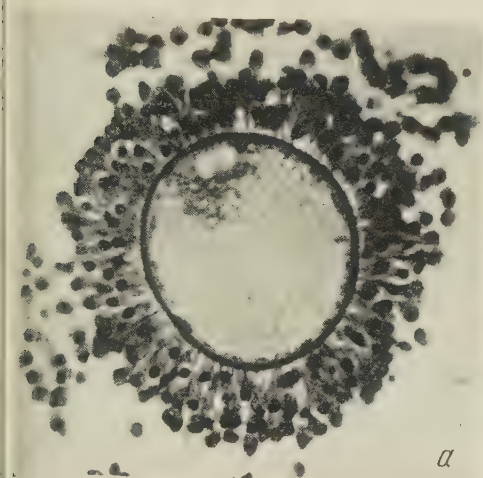


Рис. 1. Яйцо соболя. Ок. 7, об. 40 ×



кащего 12,8 мг азота, освобождено 1,08 мг азота). При действии на бензоиларгининамид 0,3522 г последнего были растворены в 10 мл 0,2 М фосфатного буфера pH 7,0 (ионная сила равна 1,2). 1 мл этого раствора смешан с 1,25 мл 0,2 М фосфатного буфера pH 7,0 и 0,25 мл раствора фермента, приготовленного таким образом, что 5 мл взвеси кристаллов смешивались с 5 мл 0,2 М фосфатного буфера pH 7,0, в котором предварительно были растворены 0,0653 г цистеина и 0,0375 г трилона Б. Из этого раствора немедленно при смешивании отобраны 4 пробы по 0,2 мл и оттитрованы по Вильштеттеру спиртовым 0,01 N NaOH. Ровно через 60 мин. стояния при 20° отобраны следующие 4 пробы по 0,2 мл и тоже оттитрованы. Результаты титрования следующие:

Время взятия проб	Ушло на титрование 0,01 N NaOH, мл					Прирост, мл
Начало	2,24	2,51	3,07	2,97	Ср. 2,65	—
Через 60 мин.	3,39	4,16	4,04	3,21	Ср. 3,70	+1,05

При перечислении на весь опытный раствор эти цифры дают прибыль азота свободных аминных групп, эквивалентную 12,58 мл 0,01 N NaOH, т. е. 1,76 мг аминного азота. Так как в опытном растворе было бензоиларгининамида всего 0,0352 г, с содержанием аминного азота 1,78 мг, то за 60 мин. был разложен весь бензоиларгининамид.

В следующем опыте мы несколько изменили отношение между бензоиларгининамидом и ферментом, уменьшая концентрацию последнего вдвое. Кроме того, пробы брались по 0,25 мл (по 4 пробы) через каждые 30 мин. Приводим окончательные результаты прироста амидного азота на весь опытный раствор — абсолютного и в процентах к амидному азоту субстрата (3,56 мг):

За 30 мин.	1,79 мг	50,3%
" 60 "	2,13 "	59,8 "
" 90 "	2,35 "	66,0 "

Для получения более чистого кристаллического препарата протеиназы мы решили освободиться от белков, сопровождающих фермент, путем автолиза. Для этой цели 100 г воздушносухих семян *Phaseolus aureus* были замочены, через два дня очищены от кожуры и растерты с песком и 3 г цистеина в 500 мл 0,2 М фосфатного буфера pH 5,5, содержащего 20 г NaCl (ионная сила 1,9). Добавлен толуол, и смесь автолизировалась двое суток при 30°. Отфильтровано на воронке Бюхнера через один слой фильтровальной бумаги с легким отсасыванием. Фильтрат доведен до pH 9 добавлением 100 мл 1 N NaOH. Осадок удален центрифугированием. К раствору добавлен сульфат аммония до 25%. Осадок центрифугирован и промыт холодным 25% раствором сульфата аммония. Надосадочная жидкость соединена с промывным раствором и высолена сульфатом аммония при 50% концентрации последнего.

Осадок центрифугирован, промыт 50% холодным раствором сульфата аммония и растворен в 100 мл 0,02 М раствора цистеина в 0,2 М фосфатном буфере pH 7,0. Добавлено 20 г растертого NaCl. Поставлено в рефрижератор.

На следующий день осадок центрифугирован и суспендирован в 33 мл 0,02 М растворе цистеина в 0,2 М фосфатном буфере pH 6,5. Выпал кристаллический тяжелый осадок, при микроскопировании обнаруживший большое количество шестигранных пластинок (рис. 1 справа). Активность его была гораздо выше, чем у первого препарата, а именно при действии взвеси, разведенной в 100 раз (т. е. содержащей в 1 мл всего 3 мг сухого вещества с 5,33% азота), на бензоиларгининамид были получены следующие результаты. К 4 мл раствора бензоиларгининамида, содержащего 0,1395 г этого



вещества, добавлен 1 мл разведенной в 100 раз взвеси. Реакция идет при 19°. Было сделано по 5 проб по 0,2 мл для каждого титрования.

	Пошло на тит- рование 0,01 N NaOH мл	Прирост, мл	Прирост, % к аминному азоту
0	3,02	—	—
58 мин.	3,56	+0,54	+26,8
208 "	3,95	+0,93	+46,2
1372 "	4,50	+1,48	+73,5

Таким образом, применение автолиза и дробного высаливания при постоянном поддержании фермента в активированном состоянии действием цистеина позволило получить высокоактивный кристаллический препарат протеиназы семян.

За постоянную техническую помощь при настоящем исследовании приношу благодарность Е. Г. Александровой.

Главный Ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. R. K i m m e l, R. L. S m i t h, J. Biol. Chem., 207, 515 (1955).

О. В. КАЗАКОВА, действительный член АМН СССР В. Н. ОРЕХОВИЧ  
и В. О. ШПИКИТЕР

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РАСЩЕПЛЕНИЯ ПРОКОЛЛАГЕНОВ КОЛЛАГЕНАЗОЙ

Настоящая работа посвящена изучению влияния температуры на скорость расщепления коллагеназой различных проколлагенов (растворимых коллагенов) из кожи крыс, оболочки плавательного пузыря карпа (ихтиокол) и кожи трески.

Эти белки обладают приблизительно одинаковыми молекулярными весами и размерами молекул <sup>(1)</sup> и имеют, судя по данным рентгеноструктурного анализа, сходную конфигурацию полипептидных цепей. С другой стороны, они отличаются по количественному содержанию оксипролина, образующего водородные связи типа —ОН...ОС— и играющего большую роль в стабилизации молекул <sup>(2)</sup>. Последнее обстоятельство обуславливает разную температуру тепловой денатурации проколлагенов в растворе, сопровождающуюся разрывом водородных связей и распадом молекул на составные части <sup>(1, 3-5)</sup>. Таким образом, в этом случае мы имеем систему одинаковых субстратов с разной степенью стабильности их молекул. Нам казалось, что изучение расщепления коллагеназой таких субстратов может представлять известный интерес.

Препарат коллагеназы был получен из фильтрата культуры *Clostridium histolyticum* путем осаждения сульфатом аммония по методу Мак-Леннана и др. <sup>(6)</sup> с последующими диализом против воды и сушкой в вакууме из замороженного состояния. Белки получались путем экстракций измельченных тканей кислым цитратным буфером и диализом отфильтрованных экстрактов против раствора двузамещенного фосфата натрия. Образующиеся при диализе осадки состояли из мелких игловидных образований, похожих на кристаллы. Осадки многократно промывались водой и сохранялись в виде пастообразной массы. Все операции по приготовлению указанных препаратов проводились при температуре не выше 3—4°. Скорость ферментативного расщепления измерялась в вискозиметре Оствальда. Для опытов готовились растворы белков и препарата коллагеназы в 0,05 *M* триоксиметиламинометановом буфере с рН 7,2, содержащем 5% хлористого кальция. Такой же метод изучения действия коллагеназы на ихтиокол был использован Галлопом и др. <sup>(7)</sup>. Для определения скорости тепловой денатурации субстратов часть опытов ставилась без добавления фермента.

На рис. 1 представлены кривые скорости расщепления коллагеназой различных проколлагенов (кривые *A*, *B*, *B*) в зависимости от температуры. Скорость расщепления здесь выражена в условных величинах, равных наклону прямых зависимости изменения логарифма удельной вязкости от времени и рассчитанных путем деления разности значений логарифмов на разность соответствующих значений времени в минутах. На этом же рисунке даны кривые скорости (в таких же величинах) тепловой денатурации субстратов (кривые *a*, *b*, *b*). Как видно, очень интенсивное расщепление коллагеназой проколлагена из кожи крыс наблюдается при 24°, такая же скорость расщепления ихтиокола наблюдается при 18°, а белка из кожи трески —

при 10°; интенсивное падение вязкости за счет тепловой денатурации происходит для этих субстратов при температурах, соответственно 36, 28 и 12°. При рассмотрении положения и характера кривых скоростей ферментативного расщепления и тепловой денатурации становится ясным, что достаточно интенсивное действие коллагеназы наблюдается уже при температурах, при которых еще нет признаков денатурации и сохраняется первоначальная конфигурация субстратов. Тем не менее с повышением температуры должно происходить ослабление водородных связей и уменьшение внутренней стабильности молекул. Это ослабление не настолько велико, чтобы вызвать распад молекул, но оно, очевидно, достаточно, чтобы сделать субстрат доступным для действия фермента. Иными словами, для действия коллагеназы необходимо нестабильное состояние субстрата. Чем оно больше, тем больше скорость расщепления.

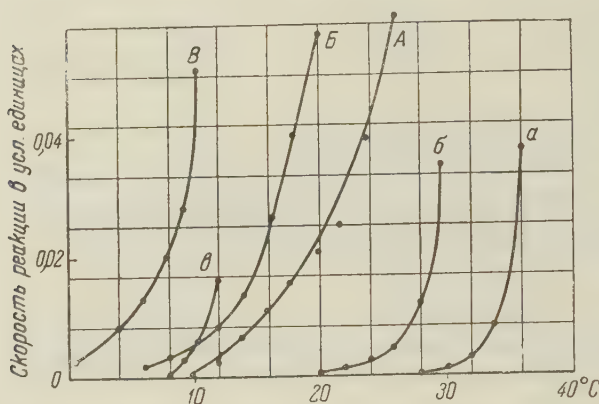


Рис. 1. Зависимости от температуры скоростей расщепления коллагеназой (кривые А—В) и тепловой денатурации (кривые а—в) различных проколлагенов; А, а — из кожи крыс, Б, б — из плавательного пузыря карпа (ихтиокол), В, в — из кожи трески

Разной степенью природной стабильности молекул, взятых нами белков можно объяснить положение кривых скорости расщепления в зависимости от температуры.

Естественно, что распространение подобного заключения о необходимости внутренней нестабильности субстратов для их расщепления ферментами на другие ферментативные реакции с белковыми веществами может представить значительный интерес. В пользу возможности такого обобщения говорят некоторые данные (например <sup>(8, 9)</sup>) об увеличении скорости расщепления папаином, трипсином и химотрипсином глобулярных белков в присутствии мочевины, ослабляющей водородные связи. Однако в случае глобулярных белков мы имеем более сложную систему субстратов и получить достаточно четкие данные о их состоянии при ферментативной реакции довольно трудно. Во всяком случае, здесь необходимы дальнейшие исследования.

Институт биологической и медицинской химии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
27 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Doty, T. Nishichara, Proc. Confer. Recent Adv. Gelatine and Glue Research, Cambridge, July, 1957. <sup>2</sup> K. Gustavson, The Chemistry and Reactivity of Collagen, N.-Y., 1956. <sup>3</sup> Н. Г. Есипова, Биофизика, 2, 461 (1957). <sup>4</sup> В. Н. Орехович, В. О. Шпикитер, ДАН, 101, 529 (1955). <sup>5</sup> В. Н. Орехович, В. О. Шпикитер, ДАН, 115, 137 (1957). <sup>6</sup> J. MacLennan, I. Mandl, E. Howes, J. Clin. Invest., 32, 1317, 1329 (1953). <sup>7</sup> P. Gallop, S. Seifter, E. Meilman, J. Biol. Chem., 227, 891 (1957). <sup>8</sup> H. Lineweaver, S. Hoover, J. Biol. Chem., 137, 325 (1941). <sup>9</sup> М. П. Черников, Вopr. мед. хим., 3, 115 (1957).



А. М. КУЗИН и Е. В. БУДИЛОВА

**О СПОСОБНОСТИ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ  
СТИМУЛИРОВАТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ  
ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ**

(Представлено академиком Л. С. Штерн 21 I 1958)

В многочисленных работах было показано, что в ряде тканей под влиянием ионизирующей радиации нарушается процесс окислительного фосфорилирования, что выражается в пониженной способности данной ткани образовывать макроэргические фосфорные соединения ( $1^{-5}$ ) и др.). Также известно, что при облучении нарушается синтез нуклеиновых кислот и их структура. Система окислительного фосфорилирования и нуклеиновые кислоты, и, в первую очередь, дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), оказываются, таким образом, наиболее радиочувствительными системами в живой клетке. Естественно, возникает вопрос, имеется ли связь между изменениями в одной системе и в другой. Исходя из представлений, развитых одним из нас (<sup>6</sup>), о роли изменения ДНК в радиационном поражении клетки, представлялось интересным ближе изучить зависимость изменения окислительного фосфорилирования в тканях облученного животного от присутствия нативной высокополимерной ДНК.

В литературе имеются отдельные косвенные указания на возможность такой связи. Так, Пинхот (<sup>7</sup>), исследуя окислительное фосфорилирование у *Alkaligenes faecalis*, показал, что оно идет только в присутствии полинуклеотида, участвующего в окислительном фосфорилировании в качестве составной части ферментной системы. Критский (<sup>8</sup>), работая с гомогенатами печени голубя, наблюдал, что добавление ДНК увеличивало переход неорганического фосфора в ортофосфорное соединение, ближе автором не идентифицированное. В настоящей работе мы попытались проследить влияние нативной и поврежденной облучением ДНК на окислительное фосфорилирование в норме и после его повреждения ионизирующей радиацией.

В опытах использовались белые крысы. Облучение проводилось на трехтрубном аппарате при 180 кв. 30 ма и фильтрах 0,5 Cu + 0,75 Al. Доза облучения животных составляла 1000 г. Через 24 часа после облучения (в контроле бралась печень необлученных животных) извлекалась печень, гомогенизировалась с двойным объемом 0,25 М раствора сахарозы, а полученный гомогенат центрифугировался для удаления неразрушенных клеток и основной части ядер. В опытах использовался полученный таким путем центрифугат (в дальнейшем полученный центрифугат будем называть взвесью митохондрий). Окислительное фосфорилирование изучалось на системе, содержащей  $4 \cdot 10^{-3}$  мол. сукцината натрия,  $2 \cdot 10^{-2}$  мол. фосфатного буфера,  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мол. АТФ,  $2 \cdot 10^2$  мол. хлористого магния и взвесь митохондрий. В работе определялось поглощение кислорода с помощью аппарата Варбурга и убыль неорганического фосфора, определяемого по методу Фiske и Суббароу с заменой эйконогена аскорбиновой кислотой. В опытах использовался препарат натриевой соли ДНК, которая получалась по методу Мирского и Поллистера (<sup>9</sup>), содержала 15% азота, 8% фосфора, а водные растворы ее обладали структурной вязкостью.

В I серии опытов, проведенной с препаратами печени контрольных и облученных животных, мы установили уровень окислительного фосфорилирования в наших условиях, представленный на рис. 1 группой столбиков А\*. Добавление ДНК к этой взвеси митохондрий, содержащей

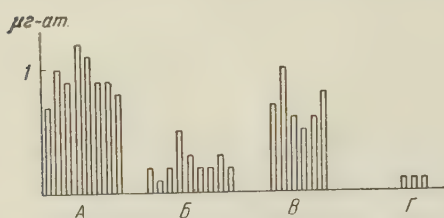


Рис. 1. Отношение Р/О: А—контроль, Б—печень облученных животных, В—печень облученных животных + ДНК, Г—печень облученных животных + облученная ДНК

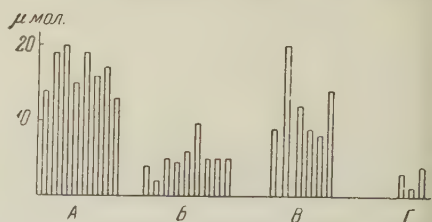


Рис. 2. Поглощение неорганического фосфора. Обозначения те же, что на рис. 1

небольшую примесь нормальных ядер, не приводило к какому-либо изменению уровня окислительного фосфорилирования. Во II серии опытов, представленной на всех рисунках группой столбиков Б, было выяснено, что облучение крыс рентгеновскими лучами в дозе 1000 г приводит к угнетению окислительного фосфорилирования во взвеси митохондрий, полученной

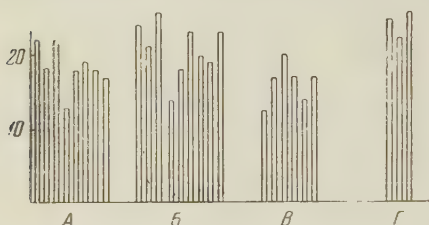


Рис. 3. Поглощение кислорода. Обозначения те же, что на рис. 1

из печени этих животных через 24 часа после облучения, что соответствовало уже имеющимся в литературе данным<sup>(5)</sup>. При этом дыхание тканей не менялось (рис. 3 Б), а связывание неорганического фосфора и отношение Р/О снижалось в среднем более чем в 3 раза (1 Б, 2 В).

В следующей серии опытов (на рисунках — группа столбиков В) проба, содержащая взвесь митохондрий печени облученных животных

добавлялась ДНК в количестве 2 мг на 2 мл инкубационной смеси. Оказалось, что в присутствии ДНК связывание неорганического фосфора в облученных пробах возрастало более чем в 2 раза по сравнению с такими же пробами без ДНК (рис. 2 В) и значительно возрастал коэффициент Р/О (рис. 1 В).

Для проверки, связано ли наблюдавшееся исчезновение неорганического фосфора с дыханием, был поставлен ряд опытов в атмосфере азота. В этих условиях неорганический фосфор не исчезал ни в контрольных необлученных пробах, ни в облученных пробах с добавлением ДНК. Об окислительном характере наблюдавшихся процессов говорило также отсутствие связывания неорганического фосфора при добавлении в пробу 2,4-динитрофенола в концентрации  $10^{-4}$  М. В последнем случае наблюдался даже не большой прирост неорганического фосфора, связанный, по-видимому, с активацией фосфатазы. Следовательно, добавление нативной, высокополимерной ДНК в значительной мере стимулирует нарушенное при облучении окислительное фосфорилирование.

В последней серии опытов растворы ДНК за 24 часа перед опытом облучались  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  в дозе 100000 г, что приводило, в соответствии с литературными данными, к полному исчезновению структурной вязкости в изучавшихся растворах вследствие деполимеризации ДНК. Добавление облученных растворов ДНК (в тех же количествах, что и выше) к пробе, содержащей митохондрии облученных животных, не увеличивало связы

\* Каждый столбик на всех рисунках — среднее между параллельными пробами и отдельном опыте.

вания неорганического фосфора (рис. 2 Г) и не повышало коэффициента Р/О (рис. 1 Г).

На основании полученных данных можно сказать, что нативная необлученная ДНК способна стимулировать окислительное фосфорилирование во взвеси митохондрий печени облученного животного. Облучение раствора ДНК, вызывающее ее деполимеризацию и частичное разрушение, полностью снимает стимулирующее действие ДНК на окислительное фосфорилирование в этих условиях.

Полученные результаты указывают на наличие еще не выясненных связей, имеющих между ДНК ядра и окислительным фосфорилированием митохондрий, и делают вероятным допущение, что изменения нуклеиновых кислот в результате облучения стоят в связи с одновременно идущим нарушением окислительного фосфорилирования в облученных клетках.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
15 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. L. Potter, F. H. Bethell, Fed. Proc., **11**, 270 (1952). <sup>2</sup> G. Ashwell, J. Hickman, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **80**, 407 (1952). <sup>3</sup> D. W. Bekkum, O. Vos, Brit. J. Exp. Pathol., **36**, № 4, 432 (1955). <sup>4</sup> E. Maxwell, G. Ashwell, Arch. Biochim. et Biophys., **43**, 389 (1953). <sup>5</sup> Л. В. Мытарева, Мед. радиол., **1**, 35 (1956). <sup>6</sup> А. М. Кузин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 273 (1957). <sup>7</sup> G. V. Pinchot, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5763 (1955). <sup>8</sup> Г. А. Критский, ДАН, **113**, 146 (1957). <sup>9</sup> A. E. Mirsky, A. W. Pollister, J. Gen. Physiol., **30**, 117 (1947).



Член-корреспондент АН СССР С. Е. СЕВЕРИН и У. ВЭЙ-МИНЬ

## ПРЕВРАЩЕНИЯ $\beta$ -АЛАНИНА В ПОЧЕЧНОЙ ТКАНИ КРЫС

Ферментативный распад  $\beta$ -аланина изучался многими исследователями\*, в том числе и в нашей лаборатории. Часть авторов пришли к выводу, что  $\beta$ -аланин в почечной ткани не подвергается дезаминированию<sup>(2, 3)</sup>. Другие же<sup>(4-8)</sup> показали, что добавление  $\beta$ -аланина к срезам или кашице коркового слоя почек крыс и кроликов приводит к избыточному образованию аммиака и поглощению кислорода. При этом образование аммиака и поглощение кислорода за счет  $\beta$ -аланина начинается только после 40—60 мин. инкубации, причем различные яды тканевого дыхания, не влияющие на окислительное дезаминирование  $d$ - $\alpha$ -аланина, прекращали образование аммиака из добавленного  $\beta$ -аланина<sup>(5, 6)</sup>. Эту особенность А. Н. Паршин склонен был объяснить существованием в ткани почек специфической дезаминазы  $\beta$ -аланина<sup>(7)</sup>.

В последние годы стали появляться работы по изучению обмена  $\beta$ -аланина также в других органах животных. Робертс и Брегов<sup>(9)</sup> наблюдали избыточное образование глютаминовой кислоты при добавлении  $\beta$ -аланина и  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты к препаратам печени и мозга мышей. Кометиани и Клейн<sup>(10)</sup> опубликовали данные, касающиеся переаминирования  $\beta$ -аланина и инозиновой кислоты в препаратах мышц и мозга крыс. Распад  $\beta$ -аланина *in vivo* был изучен также рядом исследователей с применением меченых атомов<sup>(11-13)</sup>. В опытах *in vivo* было установлено, что парентерально введенный  $\beta$ -аланин с большой скоростью распадается с образованием мочевины, аммиака, углекислоты и ацетата. Однако механизм образования избыточного аммиака в измельченной ткани коркового слоя почек за счет добавленного  $\beta$ -аланина оставался неясным.

Этому вопросу посвящается настоящая работа.

**Методика.** Опыты проводились с кашицей коркового слоя почек крыс (вес крыс 140—150 г). Навеска кашицы в количестве 300 мг помещалась в 1,7 мл фосфатно-солевой смеси, не содержащей ионов кальция<sup>(14)</sup>. Общий объем реакционной смеси был равен 2 мл, pH 7,1. Опытная проба содержала 20  $\mu$ мол  $\beta$ -аланина. Инкубация проводилась в атмосфере  $O_2$  или  $N_2$  при 37°. Продолжительность инкубации — от 20 мин. до 4 час. Белки осаждались добавлением одного объема 3,75% раствора вольфрамовой кислоты, с последующим выдерживанием в течение 15 мин. при низкой температуре\*\*.

Аммиак определялся по методу Конвея. Аминокислоты определялись количественно после хроматографического разделения на бумаге по методу Гири<sup>(15)</sup> с некоторыми изменениями. В наших опытах растворителем служила смесь *n*-бутанол : уксусная кислота : вода = 5 : 1 : 1. Проявлялись

\* Обзор работ по  $\beta$ -аланину см. (1).

\*\* Осаждать белки трихлоруксусной кислотой не рекомендуется, так как трихлоруксусная кислота мешает хроматографическому определению  $\beta$ -аланина (пятно  $\beta$ -аланина разделяется на 2 части). Удаление же трихлоруксусной кислоты эфиром сопровождается потерями.

хроматограмму нингидрином при температуре 75°, так как при 65° окраска β-аланина развивается не полностью. Пятна аминокислот элюировали из

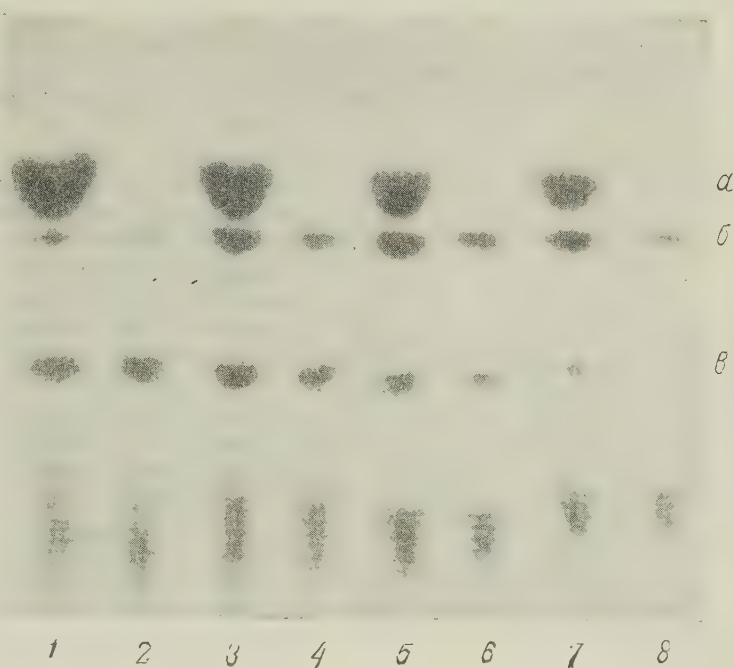


Рис. 1. Исчезновение β-аланина (а) и образование избыточных α-аланина (б) и глутаминовой кислоты (в) при инкубации почечной ткани крыс в атмосфере кислорода. 1, 2 — до инкубации, 3, 4 — 40 мин. инкубации, 5, 6 — 160 мин. инкубации, 7, 8 — 240 мин. инкубации

бумаги 4 мл 25% ацетона, содержащего 1,5 мг  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Колориметрическое определение медных комплексов аминокислот, окрашенных в розовый цвет, проводили на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с использованием синего светофильтра.

При постановке опытов с гидроксиламином тканевую кашицу оставляли на 10 мин. при температуре 37° с  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , растворенным в 0,7 мл буферного раствора, затем добавляли субстрат и проводили инкубацию<sup>(16)</sup>.

Подготовка крыс для опытов с изоникотинилгидразидом (ИНГ) проводилась согласно указаниям Браунштейна и Азарх<sup>(16)</sup>.

Результаты и об- суждение. В первой се- рии опытов определялись ам- миак и аминокислоты. Нами было показано, как и пред- дущими авторами<sup>(5-8)</sup>, что избыточный аммиак образуется за счет β-аланина только после 40 мин. инкубации в атмосфере кислорода. В анаэроб- ных условиях избыточный аммиак не образуется даже при 4-часовой инку-

Таблица 1

Исчезновение β-аланина и избыточное образование аммиака, α-аланина и глутаминовой кислоты при инкубации кашицы почечной ткани крыс в атмо- сфере кислорода (расчет в  $\mu\text{мол}$  на 300 мг влажной ткани; средние данные из 4 опытов)

Продолжи- тельность инкубации, мин.	Исчезновение β-аланина	Избыточное образование			I+II+III
		аммиак (I)	α-аланина (II)	глутами- новой кисл. (III)	
40	2,80	0,78	0,83	0,63	2,25
160	7,62	5,17	1,20	0,48	7,11
240	8,75	6,51	1,22	0,59	8,32

бации. Однако при помощи хроматографического метода после 20-минутной инкубации в атмосфере  $O_2$  или  $N_2$  в пробах с добавленным  $\beta$ -аланином удалось наблюдать избыточное образование  $\alpha$ -аланина и глутаминовой кислоты. За 160 мин. инкубации в  $O_2$  в опытной пробе количество избыточного аммиака составляет 5,17  $\mu$ моля,  $\alpha$ -аланина 1,20  $\mu$ моля, глутаминовой кислоты 0,48  $\mu$ моля.

Одновременно  $\beta$ -аланин исчезает в количестве 7,62  $\mu$ моля (см. табл. 1 и рис. 1).

Избыточное образование  $\alpha$ -аминокислот и аммиака за счет  $\beta$ -аланина можно объяснить различно: 1)  $\beta$ -аланин в ткани почек подвергается окис-

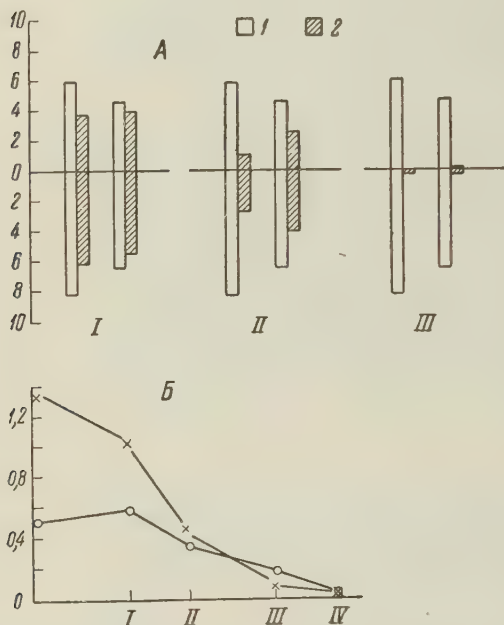


Рис. 2. Влияние гидроксиламина на превращение  $\beta$ -аланина. А — исчезновение  $\beta$ -аланина (вниз от нулевой линии) и образование избыточного аммиака (вверх от нулевой линии) — в  $\mu$ мол на 300 мг влажной ткани — при инкубации кашицы почечной ткани крыс в течение 160 мин. в атмосфере кислорода. Концентрация гидроксиламина: I —  $10^{-4}$  М, II —  $4 \cdot 10^{-4}$  М; III —  $10^{-3}$  М; 1 — контрольные пробы, 2 — опытные пробы. Б — образование избыточных  $\alpha$ -аминокислот за счет  $\beta$ -аланина в тех же опытах (средние данные, в  $\mu$ мол на 300 мг влажной ткани). Концентрация гидроксиламина: I —  $10^{-4}$  М, II —  $4 \cdot 10^{-4}$  М, III —  $10^{-3}$  М, IV —  $4 \cdot 10^{-3}$  М. 1 —  $\alpha$ -аланин, 2 — глутаминовая кислота

переаминирования  $\beta$ -аланина и образование избыточного аммиака. Это можно объяснить тем, что разные аминотрансферазы обладают различной чувствительностью по отношению к гидроксиламину. Результаты опытов с гидроксиламином говорят в пользу второй гипотезы, предложенной для объяснения образования избыточных аммиака и  $\alpha$ -аминокислот за счет  $\beta$ -аланина в ткани почек.

Дополнительные доказательства этой гипотезы мы получили в опытах с кашицей почек крыс, отравленных ИНГ.

Изучение ИНГ *in vivo* (17) и *in vitro* (18) у микроорганизмов и у животных показало, что ИНГ, по всей вероятности, является антиметаболитом витамина  $B_6$ . Было обнаружено (19), что *in vitro* в препаратах микробов *Pseudomonas*

лительному дезаминированию, а затем за счет выделившегося аммиака образуются  $\alpha$ -аминокислоты в результате аминирования и последующего переаминирования.

2) Из  $\beta$ -аланина путем переаминирования непосредственно образуются  $\alpha$ -аминокислоты, которые затем дезаминируются с образованием аммиака.

3) Протекают оба процесса одновременно.

Для того чтобы выяснить, какой из этих трех путей в действительности имеет место, мы поставили опыты с торможением аминотрансфераз.

Как известно, гидроксиламин связывает карбамильную группу фосфопиридоксала и тормозит активность аминотрансфераз. В наших опытах гидроксиламин в концентрации  $10^{-3}$  М полностью задерживал образование аммиака за счет  $\beta$ -аланина. При этом  $\alpha$ -аминокислоты также почти не образуются (см. рис. 2, А и Б). Как было показано ранее (16), гидроксиламин в концентрации  $4 \cdot 10^{-3}$  М никогда не подавляет полностью образования  $\alpha$ -аланина из пирувата и аммиака в препаратах печени крыс. В наших опытах гидроксиламин в концентрации  $10^{-3}$  М уже практически полностью подавлял процесс



*monas aeruginosa* ИНГ (300  $\gamma$ /мл) тормозит трансдезаминирование глицина на 59%. В опытах с препаратами печени крыс, отравленных ИНГ, наблюдалось почти полное подавление синтеза  $\alpha$ -аланина из пирувата и аммиака (<sup>16</sup>).

Наши опыты с кашицей почек крыс, отравленных ИНГ, показали, что в контрольных пробах (с тканью животных, не получавших ИНГ) при инкубации в течение 4 час. в атмосфере кислорода за счет добавленного  $\beta$ -аланина образуется 8,22  $\mu$ моля аммиака; за это же время в опытных пробах избыточного аммиака обнаружить не удалось (см. рис. 3). При этом, правда, незначительные количества  $\beta$ -аланина исчезают главным образом путем образования  $\alpha$ -аминокислот. Однако этот вопрос будет рассмотрен в следующем сообщении.

На основании изложенных экспериментальных данных можно считать установленным, что первой стадией превращения  $\beta$ -аланина в кашице почечной ткани крыс является процесс его переаминирования с предобразованными или добавленными  $\alpha$ -кетокислотами. Образование избыточного аммиака является результатом последующего дезаминирования накапливающихся при этом  $\alpha$ -аминокислот.

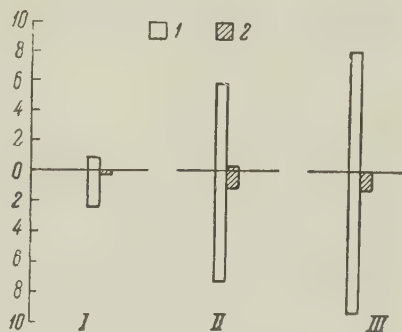


Рис. 3. Исчезновение  $\beta$ -аланина (вниз от нулевой линии) и образование избыточного аммиака (вверх от нулевой линии) при различной длительности инкубации в кислороде кашицы почечной ткани контрольных (1) и отравленных изоникотинилгидразидом (2) крыс (средние данные из четырех опытов, в  $\mu$ мол на 300 мг влажной ткани). I—40 мин., II—160 мин., III—240 мин.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
20 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Crokaert, Contribution à l'étude de la  $\beta$ -alanine et de ses composés dans les milieux biologiques, Bruxelles, 1953.
- <sup>2</sup> H. A. Krebs, Biochem. J., **29**, 1620 (1935).
- <sup>3</sup> G. Rodney, R. L. Garner, J. Biol. Chem., **125**, 209 (1938).
- <sup>4</sup> B. Kisch, Biochem. Zs., **247**, 365 (1932); Klin. Wchschr., **5**, 170 (1936).
- <sup>5</sup> С. Е. Северин, Е. Ф. Георгиевская, Биохимия, **3**, 148 (1938).
- <sup>6</sup> С. Е. Северин, Р. Я. Юделович, Биохимия, **9**, 81 (1944).
- <sup>7</sup> А. Н. Паршин, П. А. Горюхина, Е. А. Громыко, Вopr. мед. хим., **1**, 217 (1949).
- <sup>8</sup> К. Ф. Сорвачев, Биохимия, **18**, 697 (1953).
- <sup>9</sup> E. Roberts, H. Gregoff, J. Biol. Chem., **201**, 393 (1953).
- <sup>10</sup> П. А. Кометияни, Е. Э. Клейн, Биохимия, **21**, 389 (1956).
- <sup>11</sup> J. Graff, G. Hoberman, J. Biol. Chem., **186**, 369 (1950).
- <sup>12</sup> A. Pihl, P. Fritzsön, J. Biol. Chem. **215**, 345 (1955).
- <sup>13</sup> В. В. Гречко, Биохимия, **22**, 736 (1957).
- <sup>14</sup> Н. П. Мешкова, С. Е. Северин, Практикум по биохимии животных, 1950, стр. 50.
- <sup>15</sup> K. V. Giri, A. N. Radhakrishnan, C. S. Vaidyanathan, J. Ind. Inst. Sci., **35**, 145 (1953).
- <sup>16</sup> А. Е. Браунштейн, Р. М. Азарх, Биохимия, **22**, 430 (1957).
- <sup>17</sup> J. P. Biehl, R. W. Vilter, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **85**, 389 (1954); F. Rosen, ibid., **88**, 243 (1955).
- <sup>18</sup> H. C. Lichstein, ibid., **88**, 519 (1955).
- <sup>19</sup> U. Bachrach, Biochem. J., **66**, 559 (1957).

Д. Т. ЦОНЕВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАЖНЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ В БЕЛКАХ СЕМЯН ФАСОЛИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 18 I 1958)

Зрелые семена фасоли (*Phaseolus vulgaris*) содержат значительные количества белковых веществ. По данным Смирновой-Иконниковой <sup>(1)</sup> содержание общего белка (N·6,25) в фасоли находится в пределах от 15 до 30% на сухой вес. Однако данные по аминокислотному составу белков фасоли неполны. Некоторые из этих данных относятся только к одной из белковых фракций фасоли — к фазеолину <sup>(2)</sup>, другие данные <sup>(1)</sup> относятся к аминокислотному составу суммарного белка, но не охватывают некоторых из незаменимых в пищевом и кормовом отношении аминокислот. Количественное хроматографическое исследование содержания аминокислот в фасоли до сих пор не проводилось. Более детальное исследование аминокислотного состава белков семян фасоли должно позволить уточнить их биологическую ценность.

В проведенной нами работе мы исследовали количественное содержание двенадцати аминокислот в суммарных белках семян трех сортов фасоли. Исследовались более распространенные болгарские сорта фасоли № 1028, 2638 и 3003, принадлежащие к разновидности *subcompressus*. Растения были выращены при одинаковых условиях на опытном участке кафедры растениеводства Софийского сельскохозяйственного института им. Георгия Димитрова в 1955 г.

Препараты суммарных белков семян фасоли мы получали по методу Клименко <sup>(3)</sup>, но заменили осаждение белков уксусной кислотой на осаждение соляной кислотой при pH 4,5—5,0. При извлечении азотистых веществ из семян фасоли количество извлеченного в раствор азота составляло 97,8—98,0% от общего азота фасоли. Белковые препараты после трехкратного переосаждения содержали следующие количества азота (в процентах на сухое и обеззоленное вещество): из сорта № 1028—15,12%, № 2638—15,40%, № 3003—15,55%.

Белки гидролизовали слабым кипячением 6 N HCl в течение 24 часов. После удаления соляной кислоты в вакууме остаток растворяли 0,2 N HCl.

Для изучения аминокислотного состава суммарных белков семян фасоли мы применили метод восходящей двумерной распределительной хроматографии на бумаге. Была использована хроматографическая ватманинская бумага № 1 из ГДР.

Для полного разделения интересующих нас аминокислот мы после продолжительного испытания применили два вида двумерных хроматограмм.

В первом случае мы наносили на хроматографическую бумагу определенное количество солянокислого гидролизата и для проявления хроматограмм применяли последовательно два растворителя: 1) водонасыщенный фенол и 2) бутанол — муравьиная кислота — вода (75 : 15 : 15). Это хроматограммой (рис. 1) мы пользовались для количественного определения изолейцина, фенилаланина, валина, тирозина, лейцина (+ аланина), треонина, глютаминовой кислоты и аргинина.

Во втором случае нанесенный на бумагу гидролизат нейтрализовали

парах 4 N аммиака. Аммиак удаляли с бумаги в токе воздуха в течение нескольких часов и затем проявляли хроматограмму пропусканием следующих растворителей: 1) водонасыщенный фенол, содержащий 0,1% 8-оксихинолина и бутанол-муравьиная кислота — вода (75 : 15 : 15). На этой хроматограмме (рис. 2) удалось четко разделять и определять количественно аминокислоты лизин, гистидин, аргинин, аспарагиновую кислоту, лейцин (+ аланин), тирозин. Хроматограммы имели размеры 33×40 см. Первый растворитель пропускали по короткой стороне хроматографической бумаги в течение 24—28 час., а второй — по длинной стороне в течение 32—36 час. при комнатной температуре. Аминокислоты идентифицировали по величинам  $R_f$ . Для более точной идентификации к пробам гидролизата применяли препараты чистых аминокислот. Полное совпадение пятен и их усиление служило дополнительным подтверждением наличия предполагаемой аминокислоты.

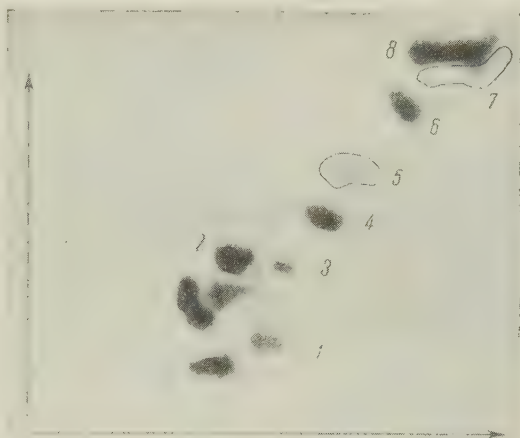


Рис. 1. Хроматограмма гидролиза суммарного белка семян фасоли. Проявители: слева направо водонасыщенный фенол, снизу вверх бутанол — муравьиная кислота — вода (75 : 15 : 15). 1 — аргинин, 2 — глютаминовая кислота, 3 — треонин, 4 — лейцин (+ аланин), 5 — тирозин, 6 — валин, 7 — фенилаланин, 8 — изолейцин

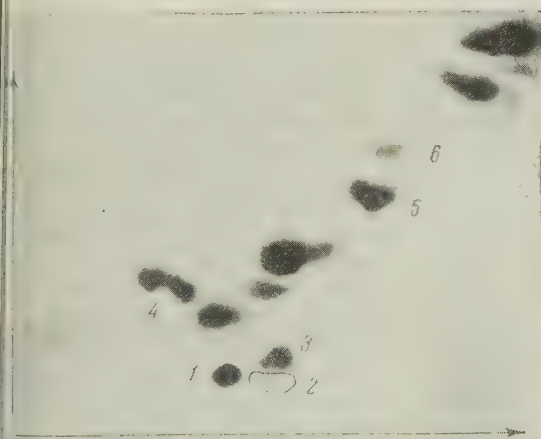


Рис. 2. Хроматограмма гидролизата суммарного белка семян фасоли. Проявители: слева направо водонасыщенный фенол, содержащий 0,1% 8-оксихинолина, снизу вверх бутанол — муравьиная кислота — вода (75 : 15 : 15). 1 — лизин, 2 — гистидин, 3 — аргинин, 4 — аспарагиновая кислота, 5 — лейцин (+ аланин), 6 — тирозин

Количественно определение аминокислот проводили по Пасхиной (4) с некоторыми видоизменениями. Триптофан, полностью разрушающийся при кислотном гидролизе, определяли количественно в отдельной пробе по Фюрту (5).

Полученные нами результаты, представляющие средние величины из 4—6 параллельных определений, представлены в табл. 1. Для сравнения в этой же таблице приведены некоторые литературные данные.

Как видно из табл. 1, наибольшие различия по сортам обнаруживаются в содержании фенилаланина, аргинина, тирозина, треонина, изолейцина, валина,

лизина и глютаминовой кислоты. Сорт № 1028 отличается от остальных сортов повышенным содержанием аргинина, лизина, валина и глютаминовой кислоты. Разница в содержании остальных аминокислот находится в пределах ошибок метода определения.



Содержание аминокислот в суммарных белках семян фасоли в процентах  
(на 16% белкового азота)

Аминокислоты	Сорт № 1028	Сорт № 2638	Сорт № 3003	Максимальная разница в %	Суммарный белок фасоли по (%)	Фазеолин по (%)
Аргинин	7,2	5,9	6,2	22,0	6,2—10,1	4,89
Гистидин	3,1	3,1	3,2	3,2	2,2—3,6	2,3—3,0
Лизин	7,1	6,1	6,4	16,4	3,4—7,3	4,58
Фенилаланин	2,7	2,9	4,8	43,7	—	3,25
Тирозин	2,9	3,1	2,6	19,2	2,0—3,1	2,9—3,2
Триптофан	1,9	1,8	1,9	5,6	0,7—2,7	+
Треонин	3,7	4,5	3,9	21,6	—	—
Лейцин (+аланин)	8,5	7,7	7,8	10,4	—	9,65*
Изолейцин	5,9	5,2	6,4	23,0	—	—
Валин	3,1	2,8	2,6	19,2	—	1,04
Глутаминовая к-та	18,0	—	15,0	20,0	} 16—24	14,54
Аспарагиновая к-та	6,8	6,9	6,2	11,3		5,24

\* Содержание только лейцина.

Наши данные находятся в пределах границ для содержания аминокислот найденных Смирновой-Иконниковой (1).

Полученные данные по количественному содержанию фенилаланина, треонина, лейцина, изолейцина и валина дополняют наши знания об аминокислотном составе суммарных белков семян фасоли и дают более полное представление о питательной и кормовой ценности этих белков. Насколько

Таблица 2

Сравнительный аминокислотный состав суммарных белков семян фасоли и мяса (содержание аминокислот выражено в процентах к белковому азоту)

Аминокислоты	Суммарный белок семян фасоли	Мясо по (%)	Разница в % к содержанию аминокислот в мясе **
Аргинин	12,9	14,3	— 9,8
Гистидин	5,3	3,7	+43,2
Лизин	7,8	9,6	—18,7
Фенилаланин	1,9	2,4	—20,8
Тирозин	1,4	2,0	—30,0
Триптофан	1,6	1,1	+44,5
Треонин	2,9	3,0	— 3,3
Лейцин (+аланин)	5,4	8,0*	—32,5
Изолейцин	3,9	2,3	+69,6
Валин	2,1	2,5	—16,0

\* Содержание только лейцина.

\*\* Знаком + обозначен избыток, знаком — недостаток в содержании аминокислот в белках фасоли по сравнению с содержанием тех же аминокислот в белках мяса.

Для оценки питательной ценности суммарных белков семян фасоли мы сравнили их аминокислотный состав (средние данные для трех сортов) с аминокислотным составом мяса, обладающего очень высокой питательной ценностью для человека (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в суммарном белке семян фасоли имеется значительный избыток триптофана, гистидина и изолейцина, что характеризует

Из табл. 1 видно, что фазеолин по сравнению с суммарными белками отличается несколько пониженным содержанием аргинина, лизина, аспарагиновой кислоты, и сильно пониженным содержанием валина. Только содержание лейцина в фазеолине более высоко, чем в суммарных белках. По содержанию остальных аминокислот между фазеолином и суммарными белками нет существенной разницы. Таким образом, суммарный белок семян фасоли по своему аминокислотному составу является белком более полноценным, чем фазеолин.

более высокое качество этих белков. Содержание лейцина и тирозина находится в недостатке. Небольшой недостаток имеется и в отношении содержания фенилаланина, лизина и валина. Аргинин и треонин содержатся в норме, поскольку разницы в их содержании находятся в пределах ошибок методов определения.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что по содержанию незаменимых в пищевом и кормовом отношениях аминокислот в суммарном белке семян фасоли имеется сравнительно серьезный недостаток только в отношении лейцина. Аминокислотный состав суммарных белков более благоприятен по сравнению с аминокислотным составом фазеолина, являющегося одной, хотя и главной, белковой фракцией семян фасоли.

Высший сельскохозяйственный институт  
им. Георгия Димитрова  
София, Болгария

Поступило  
15 I 1958.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. И. Смирнова-Иконникова, Белки в промышленности и в сельском хозяйстве, М., 1952. <sup>2</sup> Н. П. Козьмина, В. Л. Кретиович, Биохимия зерна и продуктов его переработки, М., 1950. <sup>3</sup> В. Г. Клименко, Укр. біохім. журн., 24, 4, 199 (1952). <sup>4</sup> Т. С. Пасхина, Биохимия, 19, в. 6, 702 (1954). <sup>5</sup> O. F ü r t h, Biochem. Zs., 146, 294 (1924). <sup>6</sup> Р. Блок, Д. Боллинг, Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов, ИЛ, 1949.

Т. М. БЕРКОВИЧ, Д. М. ХЕЙКЕР, О. И. ГРАЧЕВА и Н. И. КУПРЕЕВА  
К ВОПРОСУ О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ  
 $C_3S$  и  $\beta-C_2S$

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 XII 1957)

Фазовый состав продуктов гидратации  $C_3S$  и  $\beta-C_2S$  оказывает существенное влияние на свойства затвердевшего цементного камня. Хотя этому вопросу посвящен ряд работ (1-5), достаточной ясности в нем пока еще нет.

В связи с этим во Всесоюзном институте асбеста, слюды и асбоцементных изделий были изучены процессы гидратации  $C_3S$  и  $C_2S$  при различных темпе-

ратурно-влажностных условиях и влияние на них добавок молотого кварцевого песка и асбеста.

Для исследования были синтезированы  $C_3S$  и  $\beta-C_2S$  содержащие не более 5-6% примесей, которые размалывались до удельной поверхности в  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Кварцевый песок той же удельной поверхности содержал 99,14%  $\text{SiO}_2$ , а асбест, состоявший из 50% М-5-60 и 50% П-6-30, предварительно обрабатывался на бегунах и в голлендерах. Из указанных материалов приготавливались прессованные образцы — призмы  $1 \times 0,6 \times 3 \text{ см}$ , которые подвергались различным режимам твердения.

Термограммы снимались на пирометре Курнова, навеска исследуемого вещества  $\sim 1 \text{ г}$ , скорость подъема температуры 10 град/мин.

Рентгеновский фазовый анализ выполнялся на дифрактометре УРС-50-И, на излучении  $\text{CuK}\alpha$  отфильтрованном  $\text{Ni}$ -фильтром.

Результаты исследований показали следующее.

В системе  $C_3S - \text{H}$  в результате процесса гидратации  $C_3S$  образуются  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидросиликаты кальция, фазовый состав которых зависит от температуры, при которой находилась система. Определение фазового состава гидросиликатов кальция в образцах, твердевших при нормальной температуре ( $20^\circ$ ), а также в условиях низкотемпературной обработки при атмосферном давлении ( $60^\circ$ ) затруднено тем обстоятельством, что на рентгенограммах линии 3,04 и 1,83 Å характерные для волокнистых гидри-

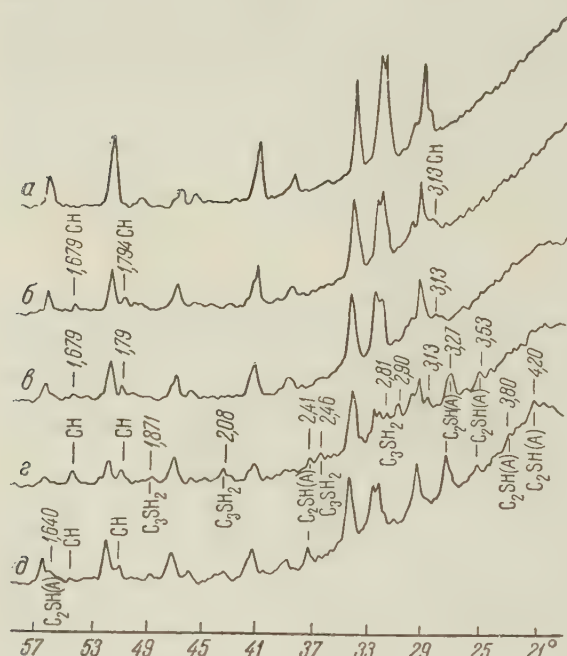


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов гидратации  $C_3S$ :  
а — негидратированный  $C_3S$ ; б — 7 суток воздушно-влажностного твердения при  $20^\circ$ ; в — 28 суток воздушно-влажностного твердения; г — 8 ати, 8 час.; д — 15 ати, 24 часа



осиликатов  $C_2SH_2$  и  $CSH(B)$ , совпадают с линиями негидратированного алита. Однако отсутствие на рентгенограммах (рис. 1) характерных линий других гидросиликатов позволяет считать вероятным образование волокнистых гидросиликатов. Отсутствие же на

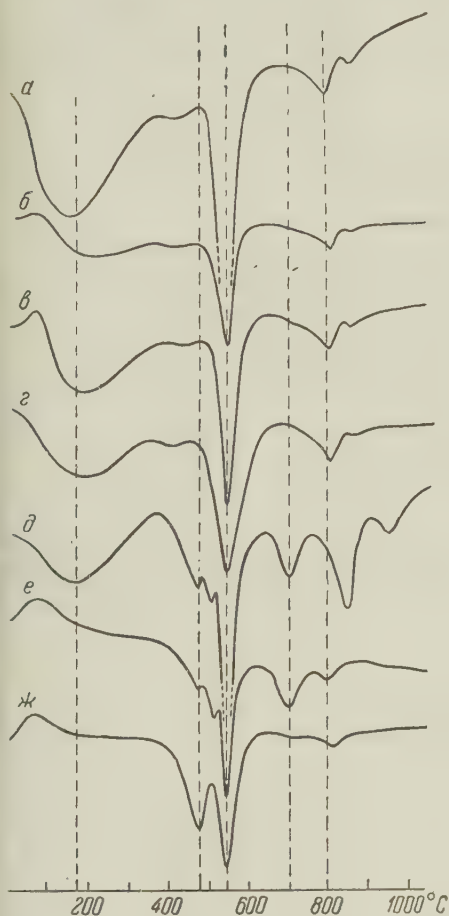


Рис. 2. Термограммы продуктов гидратации  $C_3S$ : а — воздушно-влажное твердение 7 суток при  $20^\circ$ ; б — 8 час. при  $60^\circ + 6,5$  суток воздушно-влажного твердения при  $20^\circ$ ; в — 28 суток воздушно-влажного твердения; г — 8 час. при  $60^\circ + 27,5$  суток воздушно-влажного твердения; д — 8 ати, 8 час.; е — 15 ати, 8 час.; ж — 15 ати, 24 часа

термограммах (рис. 2 а, б, в) экзотермического эффекта при  $830-860^\circ$ , характерное для  $CSH(B)$ , позволяет заключить, что в этих условиях образуется  $C_2SH_2$ .

При высокотемпературной гидротермальной (автоклавной) обработке образуются два гидросиликата:  $C_2SH(A)$  (эндотермический эффект  $480^\circ$  на термограмме, линии 4,20; 3,53; 3,27; 2,41 и 1,64 Å — на рентгенограмме) и  $C_3SH_2$  (эндо-

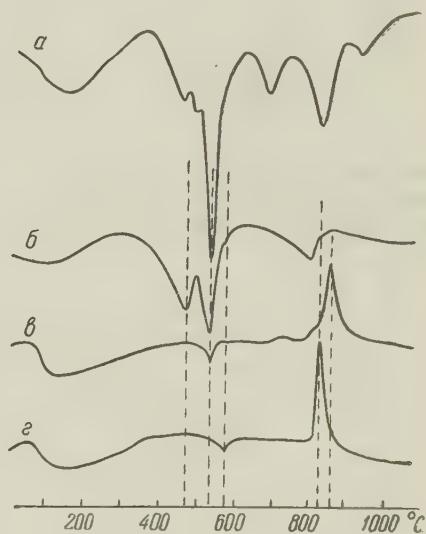


Рис. 3. Влияние количества кварцевого песка на фазовый состав продуктов гидратации  $C_3S$  при 8 ати, 8 час.: а — 100%  $C_3S$ ; б — 75%  $C_3S + 25\% S$ ; в — 50%  $C_3S + 50\% S$ ; г — 25%  $C_3S + 75\% S$

термические эффекты  $510$  и  $700^\circ$ , линии 2,90; 2,81; 2,46; 2,08; 1,87 Å).

При гидратации  $C_3S$  в присутствии асбеста в системе  $C_3S - A - H$  уменьшается содержание  $Ca(OH)_2$ , а также значительно снижается количество  $C_3SH_2$ , однако в основном сохраняется тот же фазовый состав гидросиликатов кальция, что и в системе  $C_3S - H$ .

Влияние автоклавной обработки на прочность цементного камня из  $C_3S$  (табл. 1) зависит от ее интенсивности; запаривание при 8 ати в течение 8 час., несмотря на неблагоприятное изменение фазового состава новообразований, вследствие большей степени гидратации  $C_3S$  приводит к повышению прочности цементного камня. Однако слишком интенсивная обработка (15 ати в течение 8—24 час.) приводит к понижению прочности, что вызывается, вероятно, обнаруженным переходом  $C_3SH_2$  в  $C_2SH(A)$  и увеличением содержания последнего.

Автоклавная же обработка асбестоцемента на  $C_3S$  при всех изученных

режимах приводит к понижению его прочности, так как происходящая при этом коррозия асбеста не сопровождается «улучшением» состава гидросиликатов кальция.

Фазовый состав новообразований, возникающих при автоклавной обработке в системе  $C_3S - H$ , резко изменяется при введении в ее состав молотого кварцевого песка (рис. 3): значительно снижается содержание  $Ca(OH)_2$

Таблица 1

Влияние режима твердения на прочность цементного камня и асбестоцемента из  $C_3S$

Режим твердения	Цементный камень				Асбестоцемент			
	предел прочности при изгибе		водопоглощение, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при изгибе		водопоглощение, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>
	кг/см <sup>2</sup>	%			кг/см <sup>2</sup>	%		
Возд. влажн. 20°, 7 сут.	153	93	11,7	1,97	274	93	19,3	1,63
То же, 28 сут.	165	100	11,2	1,97	294	100	20,8	1,60
8 ати, 8 час.	188	111	10,5	2,05	248	84	20,3	1,66
15 ати, 8 час.	127	77	11,0	1,97	144	49	19,4	1,74
15 ати, 24 час.	143	86	10,5	2,10	102	35	21,3	1,70

отсутствует  $C_3SH_2$ , а также  $C_2SH(A)$  (последний исчезает при 50% добавке песка). Вместо высокоосновных гидросиликатов  $C_3SH_2$  и  $C_2SH(A)$  образуются низкоосновные гидросиликаты  $CSH(B)$  (эффекты 830 или 860° на термо-

Таблица 2

Влияние добавки тонкомолотого кварцевого песка на физико-механические свойства цементного камня и асбестоцемента из  $C_3S$

(запаривание при 8 ати в течение 8 час.)

Состав цемента, %		Цементный камень				Асбестоцемент			
$C_3S$	$SiO_2$	предел прочности при изгибе		водопоглощение, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при изгибе		водопоглощение, %	объемный вес, г/см <sup>3</sup>
		кг/см <sup>2</sup>	%			кг/см <sup>2</sup>	%		
100	0	188	100	10,5	2,05	248	100	20,3	1,66
75	25	178	94	12,4	1,91	279	112	21,1	1,64
50	50	208	111	15,3	1,82	313	126	25,4	1,55
25	75	119	63	23,1	1,62	223	90	27,8	1,48

граммах — рис. 3). При введении в систему  $C_3S - S - H$  асбеста происходит дополнительное изменение новообразований: еще более снижается содержание  $Ca(OH)_2$  и  $C_2SH(A)$  и уже при 25% добавке песка гидросиликаты представлены главным образом  $CSH(B)$ .

Введение песка в оптимальных дозировках в состав цементного камня на  $C_3S$  значительно повышает его прочность (табл. 2), что связано с улучшением фазового состава гидросиликатов кальция — заменой высокоосновных  $C_3SH_2$  и  $C_2SH(A)$  на низкоосновные  $CSH(B)$ . Для асбестоцемента на  $C_3S$ , подвергнутого автоклавной обработке, введение песка оказывает еще более положительное влияние, так как при этом, по-видимому, уменьшается коррозия асбеста <sup>(6)</sup>.

В системе  $C_2S - H$  при обычной температуре (20°) и низкотемпературной гидротермальной обработке при атмосферном давлении (60°) образуются волокнистые гидросиликаты, что четко выявляется на рентгенограммах (рис. 4), так как линии  $C_2S$  не маскируют линии 3,04 Å. Отсутствие на термограммах экзотермического эффекта при 830 — 860°, характер-

ного для волокнистого гидросиликата  $\text{CSH(B)}$ , позволяет считать, что при гидратации  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  образуется гидросиликат  $\text{C}_2\text{SH}_2$ .

При высокотемпературной гидротермальной обработке  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ( $175^\circ$ ) образуется  $\text{C}_2\text{SH(A)}$ , а с повышением интенсивности последней ( $200^\circ$ ) образуется также и  $\text{C}_2\text{SH(C)}$  (эндотермический эффект при  $730^\circ$ , линии 3,04; 2,47; 1,897 и 1,65 Å).

Гидросиликаты кальция, образующиеся при автоклавной обработке в системе  $\text{C}_2\text{S} - \text{A} - \text{H}$ , имеют меньшую основность:  $\text{CSH(B)}$ ,  $\text{CSH(A)}$  и  $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$  (последние два образуются при интенсивной обработке при  $200^\circ$ ).

В системе  $\text{C}_2\text{S} - \text{S} - \text{H}$  при оптимальной добавке кварцевого песка образуются низкоосновные:  $\text{CSH(B)}$ , а при более интенсивной гидротермальной обработке —  $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$  (тоберморит).

В системе  $\text{C}_2\text{S} - \text{S} - \text{A} - \text{H}$ , при 25% добавке песка, также образуются низкоосновные гидросиликаты:  $\text{CSH(B)}$  и  $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ , причем последний возникает при всех изученных режимах автоклавной обработки.

В соответствии с благоприятным изменением фазового состава гидросиликатов, при введении оптимального количества песка повышается и механическая прочность цементного камня на  $\text{C}_2\text{S}$ , а также асбестоцемента.

Влияние различных режимов автоклавной обработки на прочность асбестоцемента из смеси 75%  $\text{C}_2\text{S} + 25\%$  S является более сложным, так как здесь, вероятно, накладывается эффект коррозии асбеста.

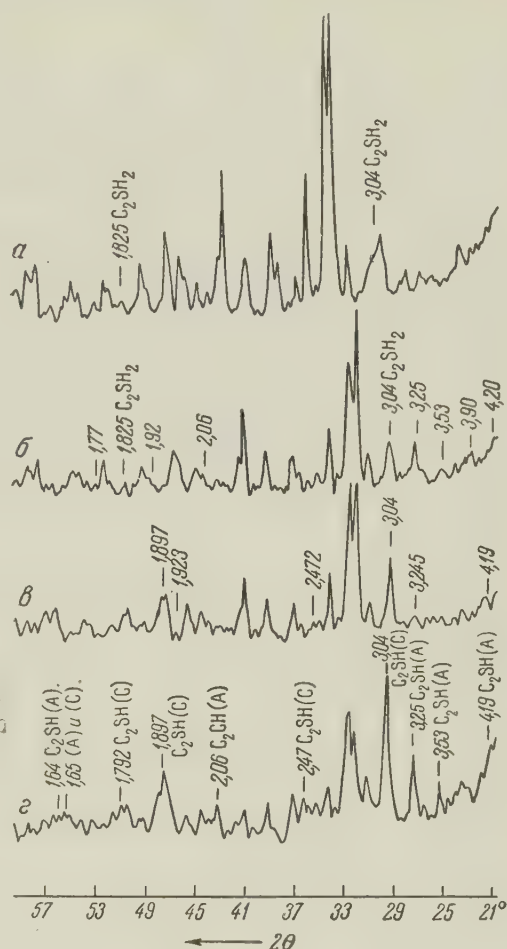


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов гидратации  $\text{C}_2\text{S}$ : а — 28 суток воздушно-влажного твердения при  $20^\circ$ ; б — 8 ати, 8 час.; в — 15 ати, 8 час.; г — 15 ати, 24 часа

Всесоюзный научно-исследовательский институт асбеста, слюды, асбестоцементных изделий и проектирования строительства предприятий слюдяной промышленности

Поступило  
3 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. D. Bernal, J. W. Jeffery, H. F. W. Taylor, Mag. Concr. Res., № 11 (1952).
- <sup>2</sup> G. L. Kalousek, J. Am. Concr. Inst., 25, № 5 (1954); 26, № 10 (1955). — <sup>3</sup> Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович, Цемент, № 2 (1956).
- <sup>4</sup> Л. А. Малинина, Бетон и железобетон, № 2 (1957).
- <sup>5</sup> П. И. Боженков, Г. В. Суворова, Цемент, № 5 (1955), № 1 (1957).
- <sup>6</sup> Т. М. Беркович, Автоклавный асбестоцемент, 1957.



Н. Ф. БУДЯК и член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ

## О ПРИМЕНЕНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ ФРАКЦИЙ ТОРФЯНЫХ ДЕГТЕЙ

Хроматографический метод исследования с применением силикагеля в качестве адсорбента широко используется для исследования состава нефтяных фракций и масел. Для исследования состава первичных дегтей термического разложения твердого топлива — изучения состава каменноугольного дегтя этот метод впервые был применен в 1949 г. <sup>(1)</sup>. В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию состава фракций каменноугольных и сланцевых дегтей <sup>(2,3)</sup>. Однако указаний на применение данного метода для исследования состава торфяных дегтей нет.

Известно, что из всех дегтей термического разложения твердых топлив торфяные являются наиболее сложными по своему составу. В их состав входят фенолы, основания, углеводороды: парафиновые, наftenовые, непредельные, ароматические и нейтральные соединения, содержащие гетероатомы N, S и O. Вследствие этого торфяные дегти являются наименее изученными, что в особенности относится к нейтральной части дегтя. Существующие методы исследования нейтральной части торфяных дегтей основывались главным образом на химическом взаимодействии различных реагентов ( $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ ) с отдельными группами соединений. А поскольку из всех первичных дегтей торфяные наиболее богаты неустойчивыми нейтральными кислородными соединениями и непредельными углеводородами, то применение вышеуказанных реагентов изменяло состав исследуемых фракций и приводило к ошибочным выводам.

Наши первые попытки применить к исследованию нейтрального масла торфяных дегтей адсорбционный метод оказались неудачными, поскольку значительная часть исследуемого продукта (от 20 до 25%) при пропускании через активный силикагель осмолялась. Подыскание оптимальных условий для разделения было проведено в двух направлениях:

1. Четкое разделение групп углеводородов при однократном пропускании через силикагель, что дало бы возможность избежать изменений в составе углеводородов, происходящих при повторном процессе адсорбции.

2. Подбор таких условий при однократном разделении, при которых протекание процессов полимеризации и окисления непредельных углеводородов было бы сведено к минимуму.

Исследованию было подвергнуто нейтральное масло легких ( $90-200^\circ$ ) и средних ( $200-270^\circ$ ) фракций дегтей, полученных при термическом разложении торфа твердым теплоносителем на полупромышленной установке ЭНИН АН СССР. Для удаления из нейтрального масла соединений, содержащих гетероатомы (N, S и O), был использован метод фильтрования через неактивный силикагель <sup>(4)</sup>. Полученная смесь углеводородов не содержала кислорода, серы и азота. Для разделения смеси на отдельные группы был принят метод элюэнтной хроматографии. В качестве элюэнтов были использованы: для легких фракций — петролейный эфир, выкипающий до  $45^\circ$ , и ацетон, для средних — петролейный эфир, выкипающий до  $65^\circ$ , бензол и ацетон. Отгонка растворителей производилась в токе углекислого газа. Окончательное удаление растворителей происходило при разгонке на ректификационной колонке эффективностью в 30 т.т. Были испытаны две марки силикагеля: АСМ (активность по смеси *n*-гептана с бензолом  $\approx 12$ ) и АСК (активность 6), крупность помола 60—160 меш, активация сушкой при  $150^\circ$ .

в течение 6 час. Было найдено, что оптимальным соотношением для четкого разделения парафино-нафтеновых от непредельных углеводородов и непредельных от ароматических является отношение силикагеля смеси, как 13 : 1. Однако значительная часть углеводородов осмолялась, давая темноокрашенные соединения, не удаляемые с силикагеля даже ацетоном.

Поэтому была поставлена серия опытов для отыскания таких температур, при которых в процессе хроматографии происходило минимальное изменение неустойчивых углеводородов. Понижение температуры в колонке осуществлялось защитной рубашкой и охлаждением разделяемой смеси и элюэнтов ниже 0°. Рядом опытов установлено, что понижение температуры до —5, —10° значительно понижает процессы изменения углеводородов в процессе адсорбции — десорбции. В качестве оптимальных условий для четкого разделения углеводородов средних фракций и их минимального осмоления были приняты: силикагель марки АСМ (активность 12), соотношение силикагеля к разделяемой смеси 13 : 1, охлаждение элюэнтов (в основном петролейного эфира, вымывающего парафино-нафтеновые и непредельные углеводороды) до —15, —20°. Для легких фракций в случае применения активного силикагеля АСМ следует применять охлаждение до —25° и ниже. Неплохие результаты дает также применение силикагеля марки АСК (активность 6) в соотношении к разделяемой смеси 15 : 1 и охлаждение элюэнтов до —10, —15°.

Таблица 1

Хроматографическое разделение углеводородов средней фракции торфяного дегтя

Элюэнт	Цвет углеводородов после отгонки элюэнта	Формалитовая реакция	В % от смеси	$n_D^{20}$	Йодное число	% сульфированных
Петролейный эфир	Бесцветный	Отрицат.	5,0	1,4351	0	0
»	»	»	2,2	1,4382	0	0
»	»	»	15,5	1,4510	102	100
»	»	»	10,1	0,4572	89	100
Бензол	Желтый	Положит.	40,2	1,5432	27	100
»	Темно-желтый	»	20,0	1,5779	20	100
Ацетон	Темно-коричнев.	—	4,1	—	—	—
Потери	—	—	2,9	—	—	—

При вышеуказанных условиях отбор небольших проб жидкости (10 — 20 мл) из колонки дает возможность установить четкую границу между парафино-нафтеновыми и непредельными углеводородами (по определению йодного числа и  $n_D^{20}$  после отгонки растворителя). В табл. 1 приведены результаты разделения 100 г углеводородов средней фракции на группы.

Было проведено 9 разделений по 100 г углеводородов; выделенные группы углеводородов были объединены по физическим константам и подробно исследованы методами четкой ректификации, характеристикой физическими константами, элементарным анализом, молекулярным весом и т. д. Для исследования ароматических углеводородов были применены методы статистического структурно-группового анализа по Ван-Несу и Ван-Вестену и по формулам Хазельвуда. Ряд фракций был подвергнут окислению с идентификацией полученных кислот. Было найдено, что ароматические углеводороды содержат в своем составе соединения с непредельными группами, присоединенными к бензольному кольцу, что объясняет наличие йодного числа у ароматических углеводородов.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
7 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. М. Караваев, А. И. Блонская, ДАН, 67, № 2, 279 (1949). <sup>2</sup> И. В. Качеиц и др. Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, в. 3 (1955). <sup>3</sup> З. Т. Зонов, В. А. Лавин, ДАН, 101, № 5, 873 (1955). <sup>4</sup> М. В. Пронина, ДАН, 71, № 1, 115 (1950).

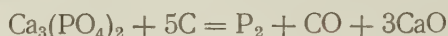
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Н. ПОСТНИКОВ и А. Д. МИХАЙЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ В СИСТЕМЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТ —  
ОКИСЬ КАЛЬЦИЯ — УГЛЕРОД С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ  
ИЗОТОПОВ  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{Ca}^{45}$  и  $\text{P}^{32}$

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 31 XII 1957)

При исследовании кинетики и механизма восстановления трикальций-фосфата углеродом:



одним из авторов <sup>(1)</sup> была высказана гипотеза, что скорость процесса лимитируется взаимной диффузией реагентов через слой продуктов реакции — окиси кальция. Для получения прямых доказательств диффузии углерода и фосфат-иона в окись кальция, а также для установления параметров диффузии был применен метод меченых атомов.

Диффузия в системе  $\text{C}—\text{CaO}$ . Радиоактивный углерод  $\text{C}^{14}$  мы получили в виде сажи путем восстановления радиоактивной углекислоты металлическим магнием при  $700^\circ\text{C}$  в специальной установке, обеспечивающей безопасность работы.

Таблица 1  
Степень восстановления трикальцийфосфата в (процентах) ацетиленовой и углекислотной сажи (продолжительность опыта 30 мин.)

Т-ра, $^\circ\text{C}$	Ацетиленовая сажа	Углекислотная сажа
1200	19,22	16,79
1300	75,08	73,61
1400	98,73	97,54

структурный анализ показал, что обе сажи представляют собой  $\beta$ -графит. Сравнение их восстановительной способности по трикальцийфосфату также показало, что их свойства практически одинаковы (табл. 1).

При исследовании диффузии углерода в окись кальция ( $\text{C}—\text{CaO}$ ) последняя применялась химически чистой, брикетированной под давлением в 300 атм.

Радиоактивную окись кальция получали путем прокаливания карбоната кальция, содержащего  $\text{Ca}^{45}$ . В качестве углерода при исследовании диффузии окиси кальция в углерод ( $\text{CaO}—\text{C}$ ) применялся графитовый электрод, содержащий 99,4%  $\text{C}$ .

Диффузионный отжиг производился в вакуумной ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) электрической печи, в которую помещалась матрица, сделанная из графитового электрода. В центральное глухое отверстие матрицы вставлялся цилиндр из молибденовой жести для предохранения окиси кальция от непосредственного контакта с графитом; в молибденовый цилиндр вставлялся цилиндр из станиолевой фольги\*, в который и вводился брикет из окиси

\* Назначение станиолевого цилиндра — не дать возможности углероду проникать вдоль стенок нижнего брикета окиси кальция во время нанесения углерода на брикет.



кальция. Поверх брикета наносился тонкий слой радиоактивного углерода с удельной активностью порядка  $2 \cdot 10^3$  имп/мин. Слой активного угле-

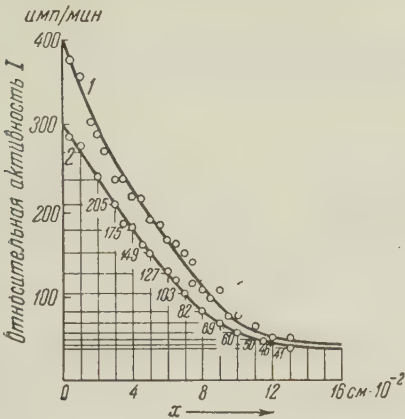


Рис. 1. Зависимость интегральной активности брикетов от суммарной толщины снятых слоев. Продолжительность отжига 4 часа. 1 —  $t = 1300 \pm 5^\circ$ , 2 —  $t = 1400^\circ \text{C}$

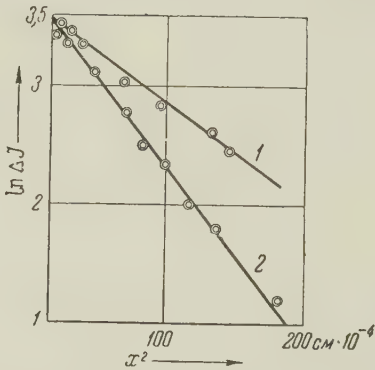


Рис. 2. Зависимость активности от глубины снятых слоев.  $a - t = 1300^\circ$ ,  $b = 1400^\circ \text{C}$

рода закрывался вторым брикетом окиси кальция. Брикет и находящийся между ними радиоактивный углерод плотно прижимались друг к другу крышкой, затягиваемой вольфрамовыми болтами, пропущенными через два сквозных отверстия.

Для расчета параметров диффузии мы применили метод П. Л. Грузина (2) — стачивание слоев с измерением интегральной активности. Этот метод позволяет наиболее точно определить коэффициент диффузии в анизотропных и мелкодисперсных средах. При исследовании диффузии углерода в окись кальция и окиси кальция в углерод было использовано уравнение П. Л. Грузина (2), учитывающее поглощение активности внутри слоя:

$$\ln(\Delta I + \mu I) = -\frac{1}{4D}x^2 + \text{const},$$

где  $\mu$  — коэффициент поглощения радиоактивного излучения материалом образца,  $I$  — активность брикета,  $\Delta I$  — изменение активности по сточенным слоям,  $D$  — коэффициент диффузии,  $x$  — толщина снятого слоя.

Зависимость интегральной активности образца от суммарной толщины снятых слоев приведена в виде кривой  $I = f(x)$  на рис. 1. Из графика определяли значения активности  $x = 0, \Delta x, 2 \Delta x, \dots, n \Delta x$ , по которым находили разность  $I_n - I_{n+1}$ .

На основании этой разности строили зависимость изменения активности от глубины диффузии в координатах  $\ln(\Delta I - \mu I) = -(x^2)$  (рис. 2, 2). Поправку  $\mu$  находили экспериментально по методике, описанной В. И. Спицыным (3). Значения коэффициента диффузии при различных температурах приводятся в табл. 2 и на рис. 3, 1.

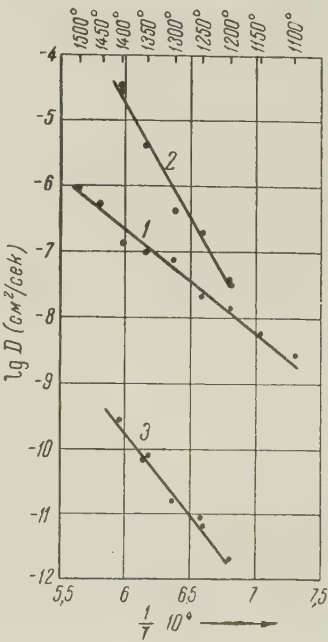


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии в системе трикальцийфосфат — окись кальция — углерод от температуры. 1 — диффузия углерода в окись кальция, 2 — диффузия иона  $\text{PO}_4^{3-}$  в окись кальция, 3 — диффузия окиси кальция в углерод (графит)

Диффузия в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaO}$ . Установление диффузии такого крупного тетраэдрического иона, как  $\text{PO}_4^{3-}$ , представляет особый интерес для изучения процесса восстановления трикальцийфосфата углеродом.

В качестве исходных веществ мы применили радиоактивный по фосфату трикальцийфосфат и химически чистую окись кальция.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{сек}$ )  $\text{C} \rightarrow \text{CaO}$ ,  $\text{CaO} \rightarrow \text{C}$  и  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CaO}$  от температуры

	Температура, °C				
	1100	1200	1300	1400	1500
Диффузия углерода в окись кальция	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,41 \cdot 10^{-8}$	$7,46 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$
Диффузия окиси кальция в углерод	—	$2,04 \cdot 10^{-12}$	$1,61 \cdot 10^{-11}$	$2,62 \cdot 10^{-10}$	—
Диффузия иона $\text{PO}_4^{3-}$ в окись кальция	—	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$	$3,45 \cdot 10^{-5}$	—

Для приготовления трикальцийфосфата радиоактивный красный фосфор окисляли в фосфорную кислоту и из нее готовили трикальцийфосфат по методу, разработанному одним из авторов (4). Исходные материалы брикетировались и для гомогенизации структуры прокаливались в течение 2 часов при  $1400^\circ$ . Зависимость интегральной активности образца от суммарной толщины снятых слоев показана на рис. 1, 1. По этим значениям строился график  $\ln \Delta I$  ( $x^2$ ) (рис. 2). На рис. 3, 2 приведена зависимость  $\lg D$  от обратной температуры.

По этим данным были найдены энергия активации  $E$  и предэкспоненциальные множители. Значения коэффициентов диффузии при разных температурах приведены в табл. 2.

Зависимость коэффициентов диффузии от температуры может быть описана следующими уравнениями:

$$D_{\text{C} \rightarrow \text{CaO}} = 2 \cdot 10^4 e^{-96000 / RT} \text{ (см}^2/\text{сек)}$$

$$D_{\text{CaO} \rightarrow \text{C}} = 1,4 \cdot 10^5 e^{-121000 / RT} \text{ (см}^2/\text{сек)}$$

$$D_{\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CaO}} = 2,1 \cdot 10^{15} e^{-170000 / RT} \text{ (см}^2/\text{сек)}$$

На основании этих данных можно сделать вывод, что процесс возгонки фосфора идет в основном в твердой фазе и лимитируется скоростью взаимной диффузии. Поэтому целесообразно при возгонке фосфора в электропечах применять брикетированную шихту, что дает возможность интенсифицировать этот процесс при понижении температуры в ванне электропечи.

Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам  
им. Я. В. Самойлова

Поступило  
28 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Постников, Исследования по прикладной химии (сборн. научно-исслед. работ, посвящ. памяти Э. В. Брицке), Изд. АН СССР, 1955, стр. 67. <sup>2</sup> П. Л. Грузин, Изв. АН СССР, ОТН, 3, 383 (1953). <sup>3</sup> В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов и др., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, 1955, стр. 185. <sup>4</sup> Н. И. Постников, Журн. хим. пром., 12, 373 (1951).

М. С. ДЮФУР

## ОБ ОТЛОЖЕНИЯХ ОРДОВИКА НА ВОСТОЧНОМ ПАМИРЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 I 1958)

До последнего времени самыми древними охарактеризованными фаунистически толщами на Восточном Памире считались отложения силура. Было лишь одно упоминание в работе П. П. Чуенко<sup>(3)</sup> о находке им в 1932 г. в тектонической чешуе на левом берегу р. Музкол близ перевала Ак-Бай-тал трилобита *Pleumaria*, который, по мнению В. Н. Вебера, носил ордовикский облик. Однако плохая сохранность данной формы и единичная ее находка не позволили считать доказанным присутствие на Восточном Памире отложений ордовика и относить к данной системе какой-либо определенный комплекс пород.

В 1955—1957 гг. в результате работ Рангульской геолого-съемочной и Бадахшанской стратиграфической партий Памирской экспедиции Таджикского геологического управления были обнаружены и изучены ордовикские отложения, как оказалось, широко развитые на Восточном Памире, в пределах Рангульского района (рис. 1). В указанных работах принимал участие и автор, сначала в составе Рангульской, а затем в составе Бадахшанской партии.

В 1955 г. в зеленых сланцах, слагающих водораздельно пространство между урочищами Калак-Таш и Абат-Джилга, в трех точках автором были впервые обнаружены брахиоподы ордовика. О. Н. Андреева определила их как *Samarotoechia* sp. *Wattsella* sp., характеризующие, скорее всего, верхний ордовик. В том же году в известняках, подстилающих и, по-видимому, также непосредственно перекрывающих зеленые сланцы, Г. Г. Мельником и автором в двух точках были собраны плохо сохранившиеся брахиоподы сем. *Orthidae*, которые, по мнению О. Н. Андреевой, возможно, относятся к верхнему ордовика.

В 1957 г. в указанных выше зеленых сланцах автору удалось, кроме брахиопод, обнаружить также трилобитов и граптолитов, что позволило окончательно установить возраст толщи как ордовикский.

Трилобиты, по определению Е. А. Балашовой, представлены двумя видами: *Birmanites* cf. *birmanicus* (Reed) и *Taihungshania pamiricus* Bal. (последний вид является новым). Как указывает Е. А. Балашова, данные формы весьма характерны для отложений нижнего ордовика, причем представители рода *Taihungshania* распространены в отложениях аренига Южного Китая, Новой Зеландии и Франции.

Обнаруженный в нижней части толщи зеленых сланцев граптолит был отнесен А. М. Обутом к сем. *Dichograptidae* (?), представители которого распространены в отложениях нижнего и нижней части среднего ордовика (арениг-лланвирн или арениг-низы лландейло, по принятой ныне схеме стратиграфического деления ордовика).

Комплекс отложений, в которых обнаружена фауна ордовика, впервые был выделен в 1933 г. Г. А. Дуткевичем<sup>(1)</sup> под названием «гугыртсайская свита», которую данный исследователь считал по возрасту среднепалеозойской. В 1937 г. П. Д. Виноградов обнаружил в известняках из верхней части данной толщи силурийских кораллов *Favosites hisingeri* Edw. et



Нейме \* (определение Б. Б. Чернышева). На основании данной находки указанный исследователь отнес отложения всей этой толщи к силуру (к верхнему силуру, по принятой в то время классификации), расчленив ее на пять свит.

Работы последних лет показали, что к силуру относится лишь верхняя часть рассматриваемой толщи (две верхние свиты П. Д. Виноградова), в то время как большая ее часть относится к ордовика.

Переход отложений ордовика к силурийским отложениям представляется совершенно постепенным. Взаимоотношение их с более древними не охарактеризованными фаунистически и сильно метаморфизованными толщами не выяснено.

Автору кажется целесообразным и удобным для картирования разделять отложения ордовика, изученные в Рангкульском районе, на две свиты (снизу вверх): чверьскую и абатскую, которые легко выделяются в поле. Литологически выделенные свиты ордовика представлены мощными толщами сланцев, известняков, песчаников, конгломератов.



Рис. 1. Карта района. Места сбора фауны ордовика отмечены крестиками

**Чверьская свита.** Широко развита по долинам урочищ Чверь-айрык, Абат-Джилга, Зор-Бурулюк и Жол-Бурулюк. Свита довольно монотонна по составу. Она сложена преимущественно черными и зеленоватыми конгломератами, очень сильно рассланцованными. Галька преимущественно сланцевая мелкая (до 1—2 см), лишь изредка наблюдаются участки, содержащие песчаниковые валуны (до 30 см). Нередко встречаются линзы сланцев без гальки. В некоторых обнажениях (ур. Зор-Бурулюк) сланцы, не содержащие гальки, преобладают в разрезе свиты, причем отложения свиты здесь достигают наибольшей мощности (до 1000 м) и наиболее сильно метаморфизованы. Мощность свиты 400—1000 м.

**Абатская свита.** Распространена в тех же местах, где и чверьская свита. Особенный интерес представляют обнажения данной свиты на водораздельном пространстве между урочищами Калак-Таш и Абат-Джилга, где была собрана указанная выше фауна.

Нижняя часть свиты сложена светло-серыми, лиловатыми и белыми полосчатыми мраморизованными известняками, иногда содержащими тонкие прослойки и чешуйки сланцев. Выше залегают зеленые тонкоплитчатые сланцы с фауной. В обнажениях между урочищами Абат-Джилга и Калак-Таш сланцы разделены на две части мощной пачкой серых мраморизованных известняков. Мощность свиты 1000—1200 м, иногда, возможно, несколько меньше.

В южных и западных разрезах известняки данной свиты частично фациально замещаются известковыми песчаниками и содержат гальку песчаников и известняков. Нередко среди них прослеживаются один или несколько горизонтов конгломератов, иногда крупногалечных. Данные известковые песчаники и конгломераты обнаруживают весьма большое сходство с аналогичными отложениями чечектинской свиты, развитыми

\* Аналогичные кораллы, по данным П. П. Чуенко (4), встречаются и в силурийских отложениях на Западном Памире (Ванчский хр., р. Язгулем).

в западной части Рангульского района (р. Чечекты, водораздел между урочищами Кукурт-Джилга и Джаан-бай).

Представляется весьма вероятным, что чечектинская свита, выделенная экспедицией Д. В. Наливкина 1927 г. <sup>(2)</sup> как мезозойская и затем отнесенная Г. А. Дуткевичем <sup>(1)</sup> к среднему палеозою, соответствует по своему положению нижней части абатской свиты и по возрасту является ордовикской. Это предположение подтверждается также фауной, находки которой были сделаны в 1957 г. Б. П. Бархатовым и автором в черных сланцах, непосредственно перекрывающих конгломераты чечектинской свиты на левом берегу ур. Кукурт-Джилга. Собранные здесь брахиоподы определены Т. Н. Алиховой как *Orthida* (по-видимому, *Dalmanellacea*) ордовикского облика. Детальное изучение отложений чечектинской свиты, возможно, позволит в дальнейшем рассматривать ее как свиту, занимающую определенное положение в разрезе ордовика между чверьской и абатской свитами или, вернее, частично замещающую их фациально на западе и юге Рангульского района.

Весь изложенный выше материал касается ордовикских отложений, развитых к югу от Рангульской впадины. В то же время, отложения ордовика, зажатые в тектонической чешуе, встречены и в северо-западном борту Рангульской котловины. Они обнажаются здесь на обоих берегах р. Кыз-Ашу близ ее устья и сложены в нижней части сильно перематыми полосчатыми известняками с тонкими прослоями зеленых и фиолетовых сланцев, а в верхней — черными и зеленоватыми сланцами с горизонтами сильно измененных известняков.

В этих известняковых прослоях В. И. Дронов в 1956 г. обнаружил на правом берегу р. Кыз-Ашу цистоидеи и криноидеи. По мнению определявшей эту фауну Р. С. Елтышевой, цистоидеи представлены родом *Aristocystis* sp., характерным для карадока. Из криноидей были определены новые формы *Pentagonocyclicus parvulus* Yelt. и *Cyclocyclicus nummiformis* Yelt.

В прослоях сланцев среди известняков, обнажающихся на левом берегу р. Кыз-Ашу, В. И. Дроновым и автором в 1957 г. были собраны трилобиты и брахиоподы, которые в настоящее время еще не определены.

Указанные отложения ордовика, развитые в северо-западном борту Рангульской впадины, относятся, очевидно, к абатской свите, возможно, к ее верхней части.

На Западном Памире (Ванчский и Язгулемский хребты) уже со времени работ П. П. Чуенко в 1937 г. <sup>(2, 4)</sup> известны ордовикские отложения, представленные зелеными и черными сланцами, весьма сходными по облику со сланцами абатской свиты. Отложения эти содержат трилобитов *Basillicus nobilis* Barr., *Ogygites kolovae* Chugaeva и др. Данные формы, по мнению Е. А. Балашовой, характеризуют, скорее всего, средний ордовик (лландейло). Однако они, в общем, близки к формам, обнаруженным на Восточном Памире.

Находка в Рангульском районе на Восточном Памире ордовикских отложений, сходных с уже известными отложениями ордовика Ванч-Язгулемского района на Западном Памире, указывает на единство геологического развития данных районов в нижнем палеозое. Это является весьма важным доказательством правильности объединения указанных районов в одной тектонической зоне — зоне Центрального Памира.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова,

Поступило  
7 I 1958

Управление геологии и охраны  
недр при Совете Министров ТаджССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Дуткевич, Тр. Тадж.-Памирск. экспед. АН СССР, 36, Л. (1935).  
<sup>2</sup> Д. В. Наливкин, П. П. Чуенко, В. И. Попов, Г. Л. Юдин, Тр. Всесоюз. геол.-разв. объедин., в. 182 (1932). <sup>3</sup> П. П. Чуенко, Тр. Тадж. комплексн. эксп., в. 3, Л. (1934). <sup>4</sup> П. П. Чуенко, Тр. Таджикск.-Памирск. эксп. АН СССР, в. 100, Л. (1938).

А. С. ЗАПОРОЖЦЕВА

## ЛОМОНТИТ ИЗ МЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕНСКОГО УГЛЕНОСНОГО БАСЕЙНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 10 I 1958)

В последние годы появилось много работ, показывающих большое распространение осадочных горных пород, содержащих цеолиты. По мере все более глубокого изучения осадочных пород и выявления в некоторых районах регионального развития цеолитсодержащих пород литологи приходят к представлению о нормальном осадочном их образовании. В одной из последних работ Н. М. Страхов (1) отмечает, что цеолиты могут возникать в результате биохимических процессов, протекавших в илу на дне водоемов в стадию диагенеза.

Очень широкое и своеобразное распространение, а в некоторых случаях необычная форма выделения ломонтита в угленосных отложениях Ленского бассейна дали возможность получить дополнительные факты к выяснению условий образования этого цеолита.

Впервые ломонтит в Западном Верхоянье был установлен А. Г. Коссовской (2) в меловых песчаниках Сангарского района и на р. Градыге.

Дальнейшие исследования автора настоящей статьи показали, что в районе пос. Сангары ломонтитовый цемент распространен преимущественно в песчаниках угленосных нижнемеловых отложений сангарской серии в толще мощностью 1200 м и отсутствует в самом основании ее и в подстилающих юрских породах.

В 900 км к северу от Сангар в дельте Лены, на левом берегу Оленекской протоки, на Чай-Тумусском месторождении угля, была выяснена приуроченность ломонтита к определенным свитам. Это месторождение расположено в области развития отложений оленекской серии, которая на севере Ленского бассейна вместе с подстилающей ленской серией является аналогом сангарской серии (3). Разрез этого месторождения представляется в следующем виде: в основании залегает угленосная пачка лукумайской свиты, сложенная переслаивающимися мелкозернистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами и углями; ее перекрывает верхняя пачка той же свиты мощностью 200 м, представленная только песчаниками преимущественно мелко-среднезернистыми, полимиктовыми; выше следует угленосная укинская свита мощностью около 400 м, по составу аналогичная описанной угленосной пачке и вновь перекрываемая мощными песчаниками (более 400 м) менг-юряхской свиты, по составу такими же, как песчаники лукумайской свиты.

Исследования под микроскопом показали, что аутигенные минералы в цементе пород обеих песчаных пачек (лукумайской и менг-юряхской) одни и те же. Аналогичная картина выяснилась и для обеих угленосных пачек — лукумайской и укинской; вместе с тем, песчаные пачки имеют аутигенные минералы, отличные от угленосных. В песчаных пачках в цементе пород установлены ломонтит наряду с хлоритом, гидрослюда и кальцитом, образующим конкреции; в угленосных же пачках распространены каолинит, сидерит, в меньшем количестве кальцит и гидрослюда.



а хлорит появляется только в основании. Песчаники с ломонитом в цементе совершенно аналогичны песчаникам Сангарского района, хотя по возрасту последние считаются более древними (нижняя часть сангарской серии). В том и другом районах в плотных песчаниках цеолит преимущественно выполняет внутреннюю часть пор, а по периферии обычно присутствует тоненькая оторочка хлорита. Наблюдаются участки песчаников, где середину одних пор выполняет цеолит, а других — тонкочешуйчатое, также аутигенное, гидрослюдистое вещество. Изредка встречаются зеленовато-серые песчаники с хлоритовым цементом или белесые песчаники, где хлорита нет, а цеолитовый цемент по характеру выполнения порового пространства приближается к базальному типу.

В нижней части менг-юряхской свиты на Чай-Тумусском месторождении в песчаниках были обнаружены конкреционные образования, представляющие собой минерализованную цеолитом древесину, залегающую в песчанике с хлоритовым цементом. Подобная древесина (по устному сообщению П. И. Глушинского) неоднократно встречалась и далее к северо-востоку на р. Оленек среди поля развития меловых осадков, но так как из кусков выветрелой породы цеолит сравнительно легко рассыпался, то в силу своей кажущейся мягкости он обычно принимался за гипс. Подобные конкреции сложены минералом двусным отрицательным  $2V = 10-15^\circ$ ,  $N_g = 1,517 (\pm 0,002)$ ,  $N_m = 1,516 (\pm 0,002)$ ,  $N_p = 1,505-1,506 (\pm 0,002)$ ,  $N_g - N_p = 0,011$ , с косым погасанием,  $CN_g \sim 40^\circ$ . В некоторых конкрециях кристаллы цеолита внутри содержат углистое вещество, с мелкими зернами кальцита, а в окружающей древесине содержатся рассеянные зерна пирита.

Полученные данные химического анализа чистого минерала, как и порошковая рентгенограмма, показывают, что его состав тождествен ломониту.

Дифференциальная кривая нагревания, выполненная В. П. Ивановой в лаборатории термического анализа Всесоюзного геологического института, показывает два отчетливых эндотермических эффекта, соответствующих выделению основной части цеолитной воды в два приема — при температурном интервале  $100-240^\circ$  и при  $350-470^\circ$ .

Песчаники с ломонитом в цементе содержат много обломков обугленной древесины, угля, углистый детрит и обильные крупные кальцитовые конкреции. Образование последних должно связываться с щелочной средой, однако очень малое количество пирита и отсутствие карбоната магния в породах дают основание считать, что она была в значительной мере опреснена. В илу же, где в стадию диагенеза шло образование цеолита и других аутигенных минералов, среда была восстановительной. Вначале образовался хлорит, а затем цеолит или гидрослюды, выполняющие внутреннюю часть пор. Кристаллизация кальцита вокруг некоторых центров шла более интенсивно. В угленосных осадках, накапливавшихся в условиях заболоченных равнин, с очень высоким содержанием органического вещества в илу, среда была еще более восстановительной, с низким значением pH, что привело к образованию каолинита, сидерита, и также в незначительных количествах пирита. Однако имеются указания на присутствие в породах одновременно с цеолитом и аутигенных минералов, образующихся в окислительной обстановке <sup>(4, 5)</sup>. Но можно предположить, что в этих последних случаях окислительная обстановка существовала в начале диагенеза.

Наличие исходного материала для возникновения цеолитов в илу бассейнов — явление не редкое, но далеко не всегда при этом кристаллизуются цеолиты. Важную закономерность подметил Л. Сордесомпе <sup>(6)</sup>, который в Пиренеях обнаружил в значительных количествах цеолиты — ломонит и брюстерит — на стенках глубоких штолен. Наблюдения в штольне и экспериментальные работы убедили автора в том, что при кристаллизации цеолитов значительную роль играет присутствие  $CO_2$ , обладающего большой

подвижностью. В тех случаях, когда происходило выделение  $\text{CO}_2$  и нарушалось равновесие в растворе, выпадал гель кремнекислоты. Эти данные, как и наличие вместе с цеолитами аутигенных сидерита, пирита и органического вещества, заставляют считать, что для образования ломонтита благоприятна восстановительная среда, но не с малым значением pH.

В районе Чай-Тумусского месторождения Ленского бассейна осадки оленекской серии накапливались в неоднородных условиях. Смена этих условий чередовалась неоднократно, что привело к ритмичному строению разреза угленосного бассейна, где песчаниковые свиты или пачки сменялись угленосными.

Ритмичной смене условий образования осадков следуют также повторяющиеся изменения в составе терригенных зерен и аутигенных минералов.

Установленная закономерность на участке Чай-Тумусского месторождения находит свое продолжение и в других районах Ленского бассейна — Оленекском и Булунском. В последнем районе распространена оленекская и ленская серии, где также чередуются угленосные и безугольные свиты. Здесь в 1955 г. производились Б. И. Тест только предварительные литологические исследования. Просмотр приводимого ею небольшого материала показывает, что в четырех безугольных свитах (кигиляхская, надкююрская, надбулунская, лукумайская) присутствуют цеолиты, а в разделяющих их угленосных свитах (кююрская, булунская, оганер-юряхская) цеолит не был обнаружен. Северо-западнее Чай-Тумуса в Оленекском районе эта закономерность теряет свою отчетливость, а еще далее к северо-северо-западу (в Анабар-Хатангском и Нордвикском районах), в самых северных частях Ленского бассейна, а также в низовьях Енисея в меловых отложениях уже не были обнаружены аутигенные цеолиты. Здесь межугленосные отложения несут признаки участия моря.

В более южных районах (пос. Сангары) ломонтит присутствует в мощных песчаниковых отложениях сангарской серии, содержащих угленосные пачки, представленные преимущественно алевролитами, аргиллитами и углями без ломонтита. Эти угленосные пачки могут рассматриваться как аналоги угленосных свит, выделенных на севере бассейна, где ломонтит присутствует в песчаниковых свитах и исчезает в более мелкозернистых породах угленосных свит.

Таким образом, на территории большей части Ленского угленосного бассейна, на расстоянии свыше 1000 км и в отложениях мощностью 2500—3000 м, устанавливается общая закономерность: ритмичной смене безугольных, преимущественно песчаных свит (нижней части крупных циклов) на угленосные (верхней части циклов) следует появление и исчезновение ломонтита в цементе песчаников.

Научно-исследовательский  
институт геологии Арктики  
Ленинград

Поступило  
29 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Страхов, *Вопр. минер. осадочн. обр.*, 3—4, 7 (1956). <sup>2</sup> А. Г. Коссовская, В. Д. Шуртов, *ДАН*, 103, № 6, 1085 (1955). <sup>3</sup> А. И. Гусев, *Тр. межвед. совещ. по стратигр. Сибири*, 1957, стр. 85. <sup>4</sup> Е. З. Бурьянова, *Информ. сборн. ВСЕГЕИ*, в. 3, 485 (1950). <sup>5</sup> Н. В. Рентгартен, *ДАН*, 70, № 3, 485 (1950). <sup>6</sup> I. Cordesomme, *Bull. Soc. Ist. nat. Toulouse*, 89, № 1—2, 35 (1954).

А. А. КОНЕВ

ИЙОЛИТЫ САЙЖИНСКОГО И ГУЛХЕНСКОГО ПЛУТОНОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ И ОСНОВНЫХ ПОРОД (ВИТИМСКОЕ ПЛОСКОГОРЬЕ)

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 I 1958)

При геологических исследованиях в бассейне Верхнего Витима летом 1955—1956 гг. автором были обнаружены, а в 1957 г. детально обследованы два месторождения оригинальных щелочных пород, не имеющих до сих пор аналогов в Забайкалье. Одно из этих месторождений расположено на левом борту долины р. Сайжи, впадающей слева в р. Витим у прииска Инжикат, в 18 км выше ее устья. Другое находится в 50 км к востоку от первого в верховьях кл. Гулхен, левого притока Большого Амалата.

Сайжинский плутон представляет собой сложный раздифференцированный штوك округлой формы размером 4,5 км в поперечнике, залегающий в известняках верхнего протерозоя. С запада к нему непосредственно прилегают сиениты, переходящие постепенно, по мере удаления от штока, в граниты. Шток имеет зональное грубоконцентрическое строение и, по видимому, сформирован в несколько фаз интрузивной деятельности. Ядро интрузива, представленное габбро-пироксенитовыми породами, по периферии насыщено небольшими вытянутыми телами ийолитов и лейкократовых тералитов, образующими кольцевую зону мощностью от 300 до 800 м. Всего насчитывается около двух десятков изолированных тел ийолитов общей площадью 0,3 км<sup>2</sup>. С северной стороны эта кольцевая зона окаймлена мощным полукольцом различных нефелиновых сиенитов, занимающих площадь более 6 км<sup>2</sup>.

Гулхенский плутон является сложной дайкой, вытянутой в широтном направлении на расстояние до 4 км — при максимальной мощности в 300 м. Она прорывает мраморизованные известняки, плагиоклазово-амфиболовые сланцы и габбро-диоритовые породы верхнепротерозойского возраста. Дайка сложена габбро-пироксенитами, ийолитами и оливковыми габбро. Ийолиты залегают как среди габбро-пироксенитов, так и непосредственно в известняках в виде небольших тел мощностью от 10 до 50 м при протяженности в 100—300 м.

Заслуживает внимания тот факт, что оба плутона располагаются вблизи северной границы Центрального Витимского плато базальтов, т. е. в зоне мощных линейных разломов. Вероятно, внедрение щелочных интрузивов следует связывать с мезо-кайнозойским тектоно-магматическим циклом.

Ийолиты Сайжинского плутона представляют собой средне-, крупно- и грубозернистые породы темно-серого цвета. Для них характерно шлифово-такситовое, реже равномернозернистое и полосчатое сложение. Количественно-минералогический состав равномернозернистого ийолита (в объемных процентах) следующий: нефелин 56,2, титан-авгит 28, роговая обманка — 6,4, канкринит 4,7, гранат 2,7, акцессорные — кальцит, апатит, сфен, рудный минерал — 1,8. В некоторых разновидностях наблюдается изменчивое, но обычно незначительное количество плагиоклаза. В силу неравномерного распределения минералов в породе, на небольшом участке можно встретить все члены уртит-якупирантитового ряда, однако при этом состав пироксена для лейкократовых и меланократовых членов остается одинаковым.

В шлифах титан-авгит находится в крупных короткопризматических кристаллах несколько округлой формы с неровными линиями ограничения.



Наблюдается слабый плеохроизм в буровато-фиолетовых тонах и сильная дисперсия биссектрис. Оптические константы его:  $2V = 158^\circ$ ,  $C : N_g = 47^\circ$ ;  $N_g = 1,738$ ,  $N_p = 1,718$ ,  $N_g - N_p = 0,020$ . Все кристаллы пироксена окружены двойной каймой: внутренняя часть ее представлена зеленой роговой обманкой, а внешняя состоит из мелкозернистого агрегата граната и в меньшей степени кальцита. Роговая обманка плеохроирует от зеленого цвета по  $N_g$  до бледно-желтого по  $N_p$ ,  $2V = -85^\circ$ ,  $C : N_g = 18^\circ$ . Гранат принадлежит к гроссуляр-андрадитовому ряду, преломление его несколько больше 1,780.

Нефелин развит в крупных призматических таблицах, иногда неправильных зернах. Показатели преломления  $N_g = 1,537$ ,  $N_p = 1,532$ ,  $N_g - N_p = 0,005$ . Нередко он замещен агрегатами крупных кристаллов канкринита. Однако канкринит чаще развивается в виде реакционных кайм гребенчатого строения вокруг крупных кристаллов кальцита. В одних случаях кайма не полностью окружает зерна кальцита и последний непосредственно соприкасается с нефелином, в других кальцит почти весь израсходован на образование канкринита и сохранился лишь в центре канкринитовых гнезд. Зерна кальцита, расположенные поблизости от кристаллов пироксена, полностью или частично (только со стороны пироксена) окружены каймой граната.

Подобные взаимоотношения минералов и наличие кальцита в самом гранатово-роговообманковой кайме свидетельствуют об одновременности образования кальцита, роговой обманки и граната.

Ийолиты Гулхенского плутона по своему внешнему облику и минеральному составу ничем существенным не отличаются от сайжинских. Количественный подсчет дает следующие содержания (в объемных процентах): нефелин 49,4, титан-авгит 30,7, бурая роговая обманка 9,2, вторичный минерал (?) 4,8, плагиоклаз 1,9, акцессорные — апатит, кальцит, клиноцоизит, рудный минерал, канкринит и цеолиты — 1,4. Оптические свойства нефелина и титан-авгита подобны тем, что приведены выше для этих минералов при описании сайжинских ийолитов.

Пироксен гулхенских ийолитов всегда окружен тонкой каймой плагиоклаза и бурой роговой обманки, находящихся в своеобразном взаимном сростании. Часто кайма имеет как бы трехслойное строение: внутренний слой представлен агрегатом плагиоклаза и роговой обманки, средний состоит лишь из роговой обманки и внешний — только из плагиоклаза. Плагиоклаз обычно мутный, несдвоенникованный, но в одном из участков отмечены его крупные таблицы с прекрасной полисинтетической штриховкой. Замеры на федоровском столике показали содержание анортитовой молекулы 35% и  $2V = -78^\circ$ . Четкие, ровные контакты каймы с пироксеном и одновременное угасание роговой обманки по всей кайме свидетельствуют, по-видимому, об образовании каймы в магматическую фазу, при реакции кристаллов пироксена с расплавом нефелинового состава. Подобная бурая роговая обманка наблюдается в венцах вокруг оливина в оливиновых габбро, с которыми парагенетически связаны ийолиты, где она носит явно магматический характер в отличие от развитой там же зеленой роговой обманки келифиновых кайм. Оптические свойства бурой роговой обманки:  $2V = -88^\circ$ ,  $C : N_g = 14^\circ$ ,  $N_g = 1,690$ ,  $N_p = 1,672$ ,  $N_g - N_p = 0,018$ .

В состав плагиоклазово-роговообманковой каймы нередко входят крупные зерна кальцита, которые с внешней стороны окружены, как и роговая обманка, тонкой каемкой плагиоклаза. Отмечены и такие факты, когда рудный минерал и примыкающее к нему зерно кальцита окружены единой каймой бурой роговой обманки, что указывает на образование кальцита еще в магматическую фазу.

В. Соболев (4), рассматривая вопрос образования кальцита в нефелиновых сиенитах Ботогольского массива, приходит к выводу о его ксеногенном происхождении. Приведенные выше факты позволяют сделать иной вывод о происхождении кальцита в ийолитах Сайжинского и Гулхенского плу-

нов, а именно: он мог быть образован за счет кальция титан-авгита, вышедшего при реакции последнего с нефелиновым расплавом.

В результате этой реакции, в зависимости от соотношения высвободившихся Ca, Al, Si, образовались различные соотношения отмеченных выше минералов — граната, плагиоклаза и кальцита.

Следует еще остановиться на вторичном минерале, который развивается нефелину обычно вдоль трещин или по периферии зерен. Он имеет характерную овальную форму и всегда переполнен мелкими червеобразными трещинками низкопреломляющего минерала, очевидно цеолита, так что похож на отпечатки пальцев. Минерал бесцветный, с ясной спайностью по изгибу. Оптические константы его:  $2V = -71^\circ$ ,  $C : N_p = 7^\circ$ ,  $N_g = 1,565$ ,  $N_p = 1,554$ ;  $N_g - N_p = 0,011$ . Ближе всего он стоит к минералам группы олинита. Химический состав ийолитов Сайжинского и Гулхенского плутонов в сравнении со средним (из 6 анализов) ийолитов по Дели<sup>(1)</sup> приводится в табл. 1. Здесь же даются их петрохимические параметры А. Н. Заварицкому.

Таблица 1

Химический состав					Петрохимические параметры			
окислы	1	2	3	4	параметры	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	38,58	38,44	42,81	40,20	<i>a</i>	22,4	25,4	24,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	1,12	1,56	2,00	<i>C</i>	7,3	6,0	0,4
CaO	25,50	25,56	18,95	12,30	<i>b</i>	22,1	19,8	25,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,45	2,56	3,86	4,79	<i>s</i>	48,2	48,8	49,7
CO <sub>2</sub>	4,74	6,61	4,84	11,78	<i>Q</i>	-54,7	-59,2	-49,6
FeO	0,07	0,13	0,19	0,37	<i>f'</i>	28,4	48	31,2
MgO	3,32	1,77	3,16	4,85	<i>m'</i>	27,6	16,8	20,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90	9,70	10,47	20,61	<i>c'</i>	44	35,2	47,9
CaO	8,11	8,96	9,63	1,68	<i>n</i>	86	85	88,6
Na <sub>2</sub> O	1,95	2,35	2,26	0,06				
CO <sub>2</sub>	0,67	0,03	0,85	1,26				
SiO <sub>2</sub>	0,55	0,34	1,42	0,34				
FeO	0,15	0,20		0,15				
CaO	0,16	0,10						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	1,27		0,06				
Сумма . . .	99,69	99,14	100,00	100,45				

Примечание. 1 — ийолит, Сайжинский плутон; 2 — ийолит, Гулхенский плутон; 3 — ийолит, среднее из 6 анализов (по Дели<sup>(1)</sup>); 4 — титан-авгит, из ийолита Гулхенского плутона.

Как видно из табл. 1, химический состав Сайжинских и Гулхенских плутонов весьма близок к среднему составу ийолитов по Дели, существенно отличаясь лишь более высоким содержанием глинозема.

В последние годы в Сибири выявлены и изучены<sup>(2,3,5)</sup> своеобразные магматические ассоциации, характерной особенностью которых является связь ультраосновных и щелочных пород. Обнаружение подобных интрузивных серий в пределах Витимского плоскогорья, в связи с проблемой происхождения этих образований, представляет несомненный интерес.

Институт геологии  
Восточно-Сибирского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
29 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Р. О. Д е л и, Изверженные породы и глубины земли, 1936. <sup>2</sup> В. А. К о н о н о в а, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1957). <sup>3</sup> Г. Г. М о о р, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8 (1957). <sup>4</sup> В. С. С о б о л е в, Сборн. Ботогольское месторождение графита и перспективы использования, Иркутск, 1947. <sup>5</sup> Ю. М. Ш е й н м а н н, Зап. Всесоюзн. минерал. общ., № 2 (1955).

Н. А. МИХАЙЛОВА

## О НОВЫХ СЛЕДАХ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ДЕВОНЕ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 21 I 1958)

В связи с широким развитием разведочного бурения на Русской платформе за последние годы среди девонских и более древних осадочных образований отмечено несколько случаев нахождения пород, связанных с процессами вулканической деятельности (1-4).

При описании кернового материала из многочисленных разведочных скважин преимущественно на территории Башкирии и Татарии нами были встречены и изучены прослои пепловых туфов в различных горизонтах девона в четырех пунктах Волго-Уральской области: на севере Саратовской обл., в Гусихе (скважина № 5, 1883,05—1891,9 м), на Ново-Елховской площади юго-востока Татарии (скважина № 50, 1770,5—1777,4 м), на Бондюжской площади северо-востока Татарии (скважина № 48, 1571,3—1576,3 м) и на Арланской площади северной Башкирии (скважина № 29, 1831,4—1835,7 м).

Мощность прослоев во всех случаях была невелика и в керне не превышала 5—7 см. В стратиграфическом отношении очень близкие по составу и структуре пепловые туфы Гусихи и Ново-Елхова приурочены к верхней части верхнеживецкого подъяруса. В Арлане пепловый туф встречен среди зеленых кыновских аргиллитов, а в Бондюге среди саргаевских известняков.

Образец пеплового туфа из Ново-Елхова представлен плотной однородной пепельно-серой породой с острым раковнистым изломом, слабо вскипавшей с HCl.

Главную часть породы (70—80%) составляет светлая зеленовато-бурая почти изотропная или местами слабо поляризующая масса, представленная в основном опалом с  $N = 1,430-1,435$ , являющимся, по-видимому, продуктом изменения мельчайших частиц пепла. В ней хорошо заметны остроугольные неправильные обломки бесцветного или слегка желтоватого стекла (2—3%) с показателем преломления  $1,543 \pm 0,001$ . Размер обломков от 0,02 до 0,2 мм. Кроме того, около 15—20% составляют обломки лавы и отдельных разрушенных минералов. Обычный размер их 0,02—0,10 мм, но некоторые обломки лавы достигают 0,4—0,5 мм. Они окрашены в бурый, зеленовато-бурый и темно-бурый тона, слабо раскристаллизованы, иногда почти изотропны, с редкими зернами рудных минералов и должно быть сильно разрушенных полевых шпатов. Иногда обломки состоят из агрегатов мелких бесцветных, буроватых или зеленоватых зерен цоизита и клиноцоизита, между которыми вклиниваются изогнутые листочки бурого хлорита. Некоторые агрегаты не имеют четких наружных контуров, как бы сливаются с основной массой, и только при скрещенных николях заметна первоначальная форма разрушенного зерна. В виде вторичных выделений встречаются небольшие зернышки кальцита, агрегаты мелких зерен халцедона, выполняющие небольшие полости. Встречаются редкие зерна магнетита, частично окисленного в гематит.



По-видимому, первоначально порода имела характер витрокластического пеплового туфа. Судя по показателю преломления обломков стекла  $N = 1,543$ , туф по составу соответствует андезито-базальту. Порода сильно измененная, силицифицированная.

Туф из Гусихи макроскопически почти не отличим от елховского. Это пепельно-серая порода, с редкими темными остроугольными вкраплениями, почти сливающимися с основной массой. Последняя, составляя около 60% туфа, представлена сильно измененным стеклом и состоит из тесно прорастающих мельчайших зернышек кальцита, опала ( $N = 1,455-1,468$ ) и пирита. В ней, как и в образце из Ново-Елхова, содержится около 30—35% мелких (от 0,04 до 0,4 мм) угловатых обломков лавы с черными оплавленными краями, почти черных в скрещенных николях, иногда слабо поляризующих, состоящих из агрегата мелких зерен цоизита, клиноцоизита и хлорита. Кроме того, встречаются более крупные (от 1,2 до 2,2 мм) обломки туфа витрокластической структуры, почти изотропные, с редкими мелкими агрегатами зерен цоизита и хлорита, отдельные зерна эпидота, зеленого и бурого хлорита, редкие остроугольные обломки почти бесцветного свежего стекла с  $N = 1,543$  и отдельные зерна кварца.

В тяжелой фракции, выделенной из очень небольшой навески (0,36 г) и состоящей всего из 2—3 десятков зерен, встречены крупные зерна окисленного магнетита, гематит, пирит, эпидот, ромбический пироксен, роговая обманка, мусковит, серицит, хлорит, гранат, рутил, циркон и турмалин. В отличие от образца туфа из Ново-Елхова, в породе заметную роль играют скаполиты. Они присутствуют, должно быть, как эпигенетические выделения в виде довольно крупных (от 0,2—0,8 мм) образований, округлых или овальных, иногда удлинённых призматических. Без скрещенных николей в них почти всегда заметно зонарное строение. Наружная более светлая тонкая кайма при скрещенных николях почти сливается с основной массой туфа. Внутренняя зона обычно состоит из нескольких кристаллов с прямым угасанием, одноосных отрицательных, с  $N \approx 1,540$ ,  $N_g - N_p \approx 0,020$ , с характерной пятнистой окраской. Частично зерна разрушены и замещаются мелкими чешуйками серицита. По-видимому, скаполиты образуются по крупным зернам полевых шпатов. Первоначально, как и в Ново-Елхове, порода, вероятно, имела характер пеплового туфа витрокластической структуры, в настоящее время сильно измененного, подвергшегося процессам силицитизации, кальцитизации и скаполитизации. По своему составу туф, как и в Гусихе, соответствует андезито-базальту.

В Арлане (образец № 2—66) желтовато-серый, плотный, известковистый пепловый туф залегает среди зеленых известковистых кыновских глин с обломками брахиопод. В нем слабо заметна тонкая, горизонтальная слоистость. Порода на 45—50% состоит из мелких (0,5 до 0,2 мм) угловатых частиц сильно измененного пепла, почти черных в проходящем свете. О пепловой природе частиц прежде всего свидетельствует их форма; остроугольные, причудливо изогнутые, они, по-видимому, являются обломками стекла от стенок пузырьков, выброшенных из лавы. В большинстве случаев частицы сильно изменены, целиком непрозрачны, иногда замещены внутри кальцитом и заметны только благодаря темному наружному контуру. Иногда вместе с кальцитом внутри обломка сохраняется бесцветное слабо раскристаллизованное вулканическое стекло, реже обломок целиком состоит из стекла. Изредка встречаются частицы лавы с заметным пузыристым или фибровидным строением, и призматические образования с темными контурами, состоящие из агрегата зерен кальцита и хлорита или одного кальцита.

Цементируются все обломки кальцитом, в виде довольно крупных (0,2—0,4 мм) изометричных зерен с неровными краями. Между зернами кальцита часто присутствуют светло-зеленые листочки хлорита и гидрохлорита (последний имеет  $N'_p = 1,561-1,563$ ;  $N'_g = 1,575-1,580$ ). Нерастворимый остаток образца был разделен на 4 фракции различного удель-

ного веса и изучен в иммерсии. Основную массу нерастворимого остатка (87,36%) составляют две фракции с  $d=3,0-2,5$  и  $2,5-2,0$ . При этом каждая из них на 85% состоит из обломков стекла с  $N=1,543-1,546$ . Остальную часть составляют гидрохлорит, листочки гидрослюда и изредка монтмориллонит. Фракция с  $d<2,0$  (1,91%) целиком состоит из бесцветного и желтоватого алофана, с  $N=1,47-1,48$ . Тяжелая фракция с  $d>3,0$  в основном состоит из магнетита и гематита. Таким образом, и здесь мы имеем дело с сильно измененным пепловым туфом витрокластической структуры, соответствующим по составу андезито-базальту. Кальцит, хлорит и гидрохлорит, цементирующие сильно измененные обломки пепла, по-видимому, являются продуктом изменения тонко перетертых частиц стекла и отдельных минералов. Кроме того, кальцит заимствовался, вероятно, и из близлежащих карбонатных прослоев.

В Бондюге прослой пепла залегает среди известняков с обильным детритусом, и сам содержит обломки раковин брахиопод и членики криноидей, размером 0,1—0,3 мм, иногда до 0,8—1,5 мм. Порода представляет собой сильно измененный пепловый туф, витрокластической структуры. Основная масса породы состоит из тонко перетертым стеклом с  $N=1,541-1,543$ , изотропным, местами слабо раскристаллизованным, покрытым плотной корочкой бурых глинистых продуктов разрушения. По составу туф, как и предыдущие, соответствует андезито-базальтам. Более крупные кристаллы, должно быть, полностью разрушены, замещены кальцитом, кое-где халцедоном и хлоритом. Последние равномерно рассеяны в породе в виде небольших скоплений зерен, чаще с неровными извилистыми контурами, изредка имеющими призматические очертания. Встречаются единичные кристаллы полевого шпата и остроугольные обломки стекла. Интересно, что детритусовые известняки, лежащие непосредственно над прослоем туфа, содержат обломки последнего и, по-видимому, частично фауну, перетолченную из пеплового прослоя, так как ядра некоторых мелких брахиопод сложены туфовым материалом.

В заключение необходимо подчеркнуть следующее:

1. Описанные прослои пепловых туфов располагаются среди пород различного возраста — верхнеживетского и нижнефранского, что указывает на неоднократное проявление процессов вулканизма в период отложения терригенной толщи среднего и верхнего девона на территории Урало-Поволжья.

2. Состав продуктов извержений во всех случаях оставался постоянным и соответствовал лавам андезито-базальтового типа.

3. Отложение пеплового материала происходило в водном бассейне, о чем свидетельствует наличие карбонатных прослоев с морской фауной и редкие обломки раковин в некоторых прослоях туфов. Отложение пепла, по-видимому, происходило сравнительно быстро, и количество его было довольно значительным, поскольку во всех описанных туфах почти отсутствует примесь обломков осадочного происхождения.

4. Все изученные образцы несут на себе следы значительных вторичных изменений, затушевывающих первоначальный характер туфов. В разновозрастных живетских туфах Гусихи и Ново-Елхова широко развиты процессы силификации, частично кальцитизации и скаполитизации. В Арлане и Бондюге сильнее развиты процессы кальцитизации и хлоритизации. Кальцитизация, по-видимому, здесь связана не только с изменением самого пеплового материала, — частично кальцит заимствовался и из близлежащих пластов известняков, более широко распространенных в этой части разреза, чем в живетских отложениях.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
6 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. М. Бирнина, ДАН, 88, № 5 (1953). <sup>2</sup> А. Г. Завидонова, М. М. Веселовская, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1952). <sup>3</sup> К. И. Ломоть, ДАН, 94, № 4 (1954). <sup>4</sup> Б. А. Успенский, ДАН, 85, № 2 (1952).

В. И. ТУЖИКОВА

**АНОХИНСКАЯ ТЕКТОНИЧЕСКАЯ ДЕПРЕССИЯ — НОВЫЙ ПУНКТ  
РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЮРСКИХ И ТРИАСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
В ЗАУРАЛЬЕ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 15 I 1958)

В 1939 г. в 40 км севернее г. Камышлова Свердловской обл. Уральским геологическим управлением было установлено наличие депрессии в палеозойском фундаменте, названной Анохинской. Депрессия прослежена по простирацию на 35 км, имеет уральское (меридиональное) простираие, ширина ее колеблется в пределах 7—12 км, а максимальное погружение палеозойского ложа достигает 800 м от современной поверхности.

Бурение, проведенное здесь в 1946—47 и 1954—55 гг., выявило присутствие континентальных триас-юрских отложений с признаками угленосности. Нижнемезозойские континентальные отложения в районе Анохинской депрессии покрываются с резко выраженным угловым несогласием кайнозойскими и меловыми морскими и континентальными образованиями, мощность которых колеблется от 170 до 250 м.

Вся вскрытая толща нижнемезозойских отложений может быть подразделена на три комплекса, резко отличные по генезису, литологическому характеру и возрасту. Верхний из них мы называем атюсской свитой, средний — анохинской свитой и нижний — туринской серией.

А т ю с с к а я с в и т а названа по аналогии с одновозрастной серией осадков Северного Урала. Представлена она озерно-болотными отложениями: аргиллитами, алевролитами и песчаными каолинизированными глинами серого, коричневато-бурого, иногда почти белого цвета, содержащими большое количество растительного детрита и прослой лигнита мощностью от 0,05 до 0,30 м. Мощность свиты около 20—35 м, угол падения пород измеряется величиной 5—7°. В основании свиты залегает базальный конгломерат мощностью до 2—3 м или песчаник с глинистым цементом, содержащий гальку преимущественно кварца и кремня.

По заключению палинологов Е. П. Самигулиной и Е. Н. Силиной, спорово-пыльцевой спектр этих отложений соответствует верхам нижней или низам средней юры и представлен: *Coniopteris* sp. (1—4%), *Matonia* sp. (1—2%), *Acrostichum* sp. (1%), *Leiotriletes selectus* Naum. (2—14%), *L. selectiformis* Bolch. (1%), *Osmunda* sp. (4—15%), *Selaginella* sp. (1,5%), *Bennettites* sp. (6—9%), *Ginkgo* sp. (13%), *Cycas* sp. (6,5%), другие *Cycadaceae* (2—4%), *Pinus* sp. (6,4%), *Araucariaceae* (2,4%), *Podocarpus* sp. (3—10%), *Cedrus piceiformis* Sauer. (1,5—2,5%), *Cedrus* sp. (1—2%) и др.

А н о х и н с к а я с в и т а выделяется нами в особую стратиграфическую единицу, так как до сих пор флористически охарактеризованные аналоги ее на восточном склоне Урала и в Зауралье неизвестны. Нижняя граница свиты проводится по контрасту с пестроцветной зоной выветрелых пород туринской серии.

В основании свиты залегает пачка (5—10 м) грубозернистых полимиктовых песчаников с галькой и тонкими прослоями гравелитов, кверху сменяющихся часто чередующимися прослоями аргиллитов, алевролитов и мелкозернистых песчаников. В 25—35 м выше располагается покров



в верхней части измененных оливиновых базальтов с лавобрекчией в основании. Оливиновый базальт имеет порфировую и витрофировую структуру, миндалекаменную текстуру. Лавобрекчия представлена обломками черных сланцев и базальтовых порфиров, аналогичных участвующим в сложении туринской свиты, сцементированных лавой базальта охарактеризованного выше состава.

Выше покрова оливинового базальта, в 40-метровом интервале разреза осадочных пород, размещаются три прослоя (мощностью от 2 до 5 м) своеобразных каолинизированных и окремненных аргиллитов белой и розовато-белой окраски, вероятно, фиксирующих следы поверхностей древнего выветривания пород. Вся остальная часть разреза свиты состоит из однообразно чередующихся прослоев аргиллитов, алевролитов и песчаников озерного происхождения.

Спорово-пыльцевой спектр, согласно заключению Е. П. Самигулиной и Г. В. Дюпиной, характеризуется высоким содержанием (15—20%) пыльцы, типичной для перми и триаса: *Coniferae* типа *Florinites* sp., *Cordaitina subrotata* Lub., *Lebachia* sp., *Striatopiniipites* sp., *Vittatina* sp., *Pemphygaletes latissimus* Lub. и др.

Весьма характерными для данного комплекса являются также отороченные споры *Stenozonotriletes* sp. (35%) и споры *Angiopteris* sp. (5—16%), *Archaeozonotriletes* sp. (9%), древнего облика *Selaginella* sp. (10—14%), *Osmunda* sp. (3—7%) и др. По остаткам флоры и спорово-пыльцевому составу довольно резко обособляется верхняя часть свиты мощностью в 80—100 м. Здесь наряду со спорами и пыльцой нижнетриасового и пермского облика присутствуют также рэтские и рэт-лейасовые формы: *Hymenophyllum* sp., *Osmunda triassica* Kop., *Crassilina gigantea* Mal., *Rotinella trisecta* Mal., *Bracteolina colliculoides* f. *typica* Mal., *Ginkgo typica* Bolch., *Entylissa* sp., *Oedemosaccus* sp., *Podocarpitella tricocca* Mal. и др.

Из коллекции растительных остатков, собранных нами в отложениях верхней части свиты, А. И. Турутановой-Кетовой определены *Phoenicopsis angustifolia* Heer, *Paracalamites* sp., *Lepidopteris Ottonis* (Goepp.) Schimp. Кроме того, здесь содержатся плохой сохранности отпечатки *Equisetites* и *Neocalamites*. В более низкой части свиты по нашим коллекциям А. И. Турутановой-Кетовой установлены: *Neocalamites* sp., *Lepidopteris Ottonis* (Goepp.) Schimp., *Sphenocallipteris uralica* sp. nov., *Stenopteris* cf. *elongata* Carr., *Stenopteris* sp., *Lepeophyllum* sp. и *Yuccites spatulata* Pryn. В заключении написано, что этот скромный по количеству растительных форм комплекс является как бы связующим звеном с более древними, пермскими формами, отдельные звенья которого в своем развитии доходили до рэта. Наиболее близкое сходство по составу и общему облику Анохинская флора имела с Суракайской флорой Башкирии, с ее нижне-среднетриасовым комплексом — Кривлевской или Колтаевской свитами, с которыми мы ее и синхронизируем. Верхняя часть свиты, по всей вероятности, является переходной от среднего к верхнему триасу.

Углы падения пород колеблются в пределах от 10 до 70°, в керне скважин наблюдается весьма большое количество микросбросов многоступенчатого характера и зеркал скольжения.

В прибортовых, особенно западных участках депрессии, в отдельных слоях песчаников отмечается обилие крупных обломков обугленной древесины и галек минерализованного угля, которые составляют 20—25% от общего количества обломочных компонентов, участвующих в сложении этих прослоев. Данный факт свидетельствует о размые и переотложении мощных угольных залежей, некогда располагавшихся западнее и восточнее современной депрессии. В пределах же разведанной части депрессии триасовые отложения содержат только волосные прослои угля и маломощные (1,5—2,5 см) прослои битуминозных сланцев.

В этих отложениях присутствуют битумы разных консистенций: твердой, вязко-жидкой, а также летучие продукты нефти.

Туринская серия получила свое название за некоторое сходство литологического состава и условий ее формирования с образованиями, ранее изученными рядом исследователей в районе г. Тюмени (3) и в северной части Тургайского прогиба (1), где аналогичные породы выделены в туринскую серию. В Анохинской депрессии в настоящее время вскрыта лишь верхняя часть ее мощностью в 30—50 м, в разрезе которой нами установлено наличие четырех покровов эффузивных пород, разобщенных нормально-осадочными и пирокластическими образованиями.

В осевой части депрессии верхний покров представлен базальтовым порфиритом с порфировой структурой и миндалекаменной текстурой. Миндалины выполнены халцедоном, хлоритом и карбонатом. В северо-восточной части депрессии встречены гиалобазальты — совершенно свежие кайнотипные породы, состоящие из стекловатой темной почти непрозрачной основной массы, составляющей 60—70% породы, с выделениями основного плагиоклаза (лабрадора № 54—56). Структура их порфировая, участками микровариолитовая, текстура — пористая и миндалекаменная.

Остальные покровы сложены диабазами с типичной диабазовой структурой (на отдельных участках — пойкилоофитовой), с размером зерен 0,1—0,3 мм. Плагиоклаз и пироксен (авгит) присутствуют в равных количествах.

Пирокластические породы представлены эксплозионными обломками, состоящими из пород вулканического и осадочного происхождения (известняков и аргиллитов), причем последние имеют следы некоторого метаморфизма, заключающегося в изменении цвета и плотности; иногда они бывают оплавлены. Трещины в обломках осадочных пород часто заполнены лавой. Связующая масса таких пород имеет в одних случаях пирокластическое происхождение, а в других осадочное (когда обломки погружались в озерные осадки).

Нормально-осадочный комплекс туринской серии представлен полимиктовыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, сходными по петрографическому составу и битуминозности с породами анохинской свиты. Никаких органических остатков в них не встречено. Однако учитывая то обстоятельство, что между флористически охарактеризованной анохинской свитой, относящейся, скорее всего, к среднему триасу, и туринской серией осадков, располагающейся ниже, имеется стратиграфический перерыв, выраженный наличием 5—10 м зоны выветрелых пород, мы считаем возможным условно датировать осадочно-вулканогенные образования туринской серии нижним триасом, не исключая и верхнепермского возраста для нижней ее части.

В тектоническом отношении Анохинская структура представляет собой опущенный участок земной коры, ограниченный с востока и запада сбросами. Морфологически это широкая корытообразная депрессия со сложным рельефом палеозойского фундамента. Западный борт депрессии, пересеченный скважинами четырех поисковых линий, представляется относительно пологим. Погружение палеозойского ложа здесь является результатом суммирования дифференциальных, как бы соскальзывающих перемещений мелких блоков, с амплитудой смещения в 25—125 м.

В средней части депрессии радиальные дизъюнктивы формировались по антитетическому принципу, т. е. образовывали ряд элементарных грабенов и промежуточных горстов, чередование которых и обусловило сложность рельефа ложа депрессии.

Восточный борт депрессии пересечен одной поисковой линией, судя по которой, можно сделать предположение, что строение его усложнено надвигом палеозойских пород с востока. Это характерно для всех мезозойских структур восточного склона Урала.

Заполнение тектонической депрессии осадками происходило одновременно с опусканием ее дна.

Наличие в составе средне-нижнетриасовых отложений Анохинской де-

прессии базальтов, порфиритов и диабазов указывает на существование здесь крупных глубинных разломов, являвшихся проводниками магмы из недр.

Установленная в последние годы во многих пунктах Зауралья средне-нижнетриасовая вулканическая деятельность, по-видимому, является отголоском грандиозных вулканических процессов, разыгравшихся в это время на Сибирской платформе <sup>(2)</sup>.

Изучение тектонических и палеогеографических условий формирования юрских и триасовых отложений Анохинской депрессии дает возможность высказать следующие соображения о направлении здесь поисковых работ на уголь. Наиболее перспективными участками для постановки поисков триасовых углей мы считаем периферические, особенно северную и южную части депрессии, где по берегам огромного озерного водоема могла в более спокойной обстановке развиваться пышная древесная растительность, а в самом озере мог накапливаться сапропель — исходные материалы для формирования угольных залежей. Центральная часть депрессии, почти во все время формирования триасовой толщи представлявшая собой крупное и сравнительно глубокое озеро с довольно устойчивым режимом, мало перспективна для постановки поисков на триасовый уголь.

Значительное угленакопление, вероятно, имело место в ниже-среднеюрское время, когда существовал озерно-болотный режим осадконакопления. Начальную стадию формирования угольных пластов этого периода мы наблюдаем в скважинах №№ 12, 14, 16, 40 и 41. Однако надо полагать, что условия для сохранения угольных пластов от денудации позднейшего периода здесь были неблагоприятны. Пласты юрского угля можно встретить на ограниченной территории — в местах наибольшего погружения отдельных блоков.

Открытие на весьма удаленных друг от друга участках восточного склона Северного (Атюз) и Среднего (Анохино) Урала разновозрастных ниже-среднеюрских угленосных отложений дает право высказать предположение, что угленакопление этого времени в пределах восточного склона Урала имело значительное региональное развитие. По всей вероятности, оно составляло единую цепь с ниже-среднеюрским угленакоплением Тургайского прогиба. Следовательно, в пределах восточного склона Северного и Среднего Урала можно говорить о двух эпохах угленакопления: верхнетриасовой и ниже-среднеюрской.

Участки угленакопления ниже-среднеюрского периода локализуются в депрессиях тектонического происхождения: иногда в тех же крупных graben-ах, в которых шел процесс накопления и триасовых отложений (например, Анохинской), иногда — в мелких депрессиях, возможно более молодых по происхождению, в которых до процесса седиментации ниже-среднеюрских отложений была сформирована лишь кора выветривания древних пород (например, Атюзской). В последнем случае сохранившаяся часть депрессий может быть незначительной, слабо выраженной в рельефе палеозойского основания (глубиной 50—100 м).

Разделяя точку зрения Н. И. Архангельского на триасовые отложения Зауралья, в том числе и Анохинской депрессии, как не безнадёжные в отношении обнаружения в них тектонически экранированных залежей нефти, считаю необходимым отметить, что наиболее благоприятными коллекторскими свойствами обладают осадки в западной прибортовой части депрессии, где наиболее развиты мощные пачки песчаников и установлены крупные разломы и трещиноватость пород.

Горно-геологический институт  
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило  
8 XII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. В. Бунина, Тез. докл. объедин. научн. сессии по проблемам Тургайского регионально-экономического комплекса в г. Кустанае, 1956. <sup>2</sup> М. Л. Лурье, С. В. Обручев, Матер. ВСЕГЕИ, в. 7, 159 (1955). <sup>3</sup> Н. Н. Ростовцев, Тез. докл. Межведомств. совещ. по разраб. унифицир. стратиграф. схем Сибири, 1955.



А. Г. ЭБЕРЗИН и Ю. М. КЛЕЙНЕР

# ОБ АКЧАГЫЛЕ МАНГЫШЛАКА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 21 I 1958)

До самого последнего времени сведения о присутствии на Мангышлаке акчагыльских отложений ограничивались кратким указанием Б. А. Федоровича <sup>(1)</sup> на наличие их около кол. Кабахты, южнее залива Киндерли, где имеется небольшой выход маломощного (0,2—0,3 м) мергеля с фауной: *Mastra* cf. *subcaspia* Andrus., *M.* cf. *karabugasica* Andrus., *Clessiniola utvensis* Andrus., *Cl. vexatilis* Andrus., *Theodoxus* sp. sp.

При геологических исследованиях 1957 г. акчагыльские отложения были обнаружены значительно севернее — на мысе Песчаном. Здесь они развиты на значительной площади, и, кроме того, в некоторых обнажениях удастся наблюдать их соотношения с другими горизонтами неогена (рис. 1).

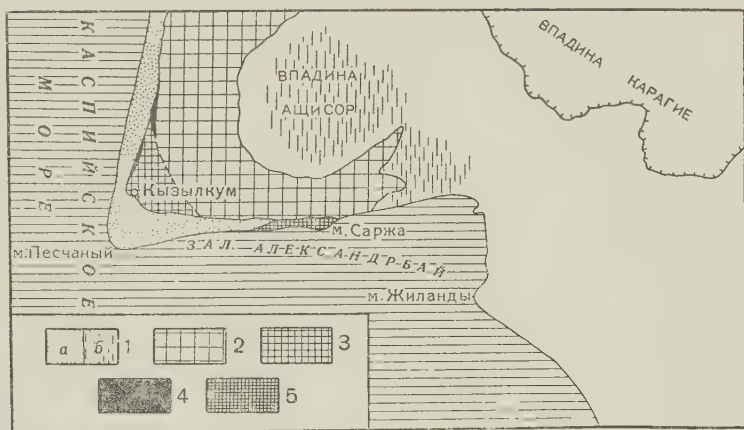


Рис.1. Обзорная карточка района развития акчагыльских отложений. Отложения: 1 — новокаспийские (а — морские, б — лагунные), 2 — хвалынские, 3 — акчагыльские, 4 — понтические, 5 — маэтические

Наиболее широко развиты акчагыльские отложения около пос. Кызылкум и отсюда прослеживаются далее на север на протяжении 6—7 км. Далее они были встречены буровой скважиной, заложенной на возвышенной равнине между берегом Каспия и впадиной Ащисор, северо-восточнее пос. селка.

В районе пос. Кызылкум эти отложения слагают ровную террасу в несколько сот квадратных метров, на которой и располагается северная окраина поселка. Они представлены здесь толщей в 8—10 м мощности крепких, грязно-белых, сероватых известняков с фауной: *Cardium dombra* Andrus., *C. konschini* Andrus., *Cardium* sp., *Mastra karabugasica* Andrus., *M. subcaspia* Andrus., *M. venjukovi* Andrus., *Potamides caspius* Andrus., *Clessiniola polejaevi* Andrus.

Основание толщи известняков прикрито песками верхнечетвертичного (новокаспийского) возраста.

Наиболее отчетливо условия залегания акчагыльских пород и их соотношения с более древними осадками плиоцена наблюдаются севернее пос. Кызылкуп, приблизительно в 5 км от него. Здесь раковинно-оолитовые известняки с *Mastra karabugasica* Andrus., *Cardium dombra* Andrus. обнажаются вдоль пологого, но неровного берегового склона в виде довольно широкой полосы. Они достигают 15 м мощности и подстилаются желтоватыми раковинно-оолитовыми известняками (с *Pseudocatillus pseudocatillus* Barb. и *Parvivenus widhalmi* Sinz., ниже-понтического возраста), которые имеют видимую мощность 4 м и перекрыты в основании склона древнекаспийскими ракушками.

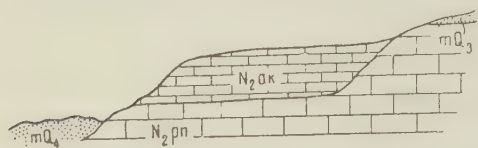


Рис. 2. Схематический профиль плиоценовых и четвертичных отложений в районе мыса Песчаного.  $mQ_4$ —четвертичные (новокаспийские) отложения,  $mQ_3$ —четвертичные (хвалынские) отложения,  $N_{2ak}$ —плиоценовые (акчагыльские) отложения,  $N_{2pn}$ —плиоценовые (понтические) отложения

В самой верхней части берегового склона выступают крепкие желтые известняки также ниже-понтического возраста. Таким образом, акчагыльские слои, залегающие горизонтально и простирающиеся меридионально, подстилаются понтом и в то же время прислонены к различным слоям нижнего понта. Эти соотношения указываются на прилагаемом схематическом профиле (рис. 2).

Залегание акчагыльских слоев на нижнем понте имеет место также и в разрезе пород, вскрытых буровой скважиной, о которой говорилось выше. Эта скважина, заложенная в 8 км севернее залива Александр-бай и в 5 км восточнее берега Каспия, вскрыла толщу мелкосолитовых и раковинных известняков, 20 м мощности, с многочисленными отпечатками и ядрами раковин моллюсков *Mastra karabugasica* Andrus., *M. subcaspia* Andrus., *Cardium kumuchicum* Andrus., *C. dombra* Andrus., *C. konschini* Andrus., *Potamides caspius* Andrus., *Clessiniola* sp. sp. Эти известняки подстилаются желтыми раковинными известняками, схожими с известняками нижнего понта, обнажающимися севернее пос. Кызылкуп.

Повсеместно в районе мыса Песчаного акчагыльские отложения представлены почти исключительно карбонатными породами. В основном это раковинные, раковинно-детритовые, раковинно-оолитовые и оолитовые известняки: светло- или белесовато-серые и белые; при выветривании с поверхности грязновато-серые; часто пористые, преимущественно нетвердые и некрепкие. Оолиты, как правило, мелкие.

Характерно наличие (повсюду и во всех горизонтах известняков) галек различной степени окатанности и разнообразной формы. Гальки обычно маленькие, округлые или овальные. Но кроме них встречаются также и бесформенные, менее окатанные. Все гальки состоят из плотных известняков, судя по плохо сохранившимся остаткам ископаемых — неогеновых, не моложе нижнепонтического возраста.

Фауна моллюсков в акчагыльских известняках представлена перекристаллизованными отпечатками и ядрами раковин. Отпечатков парных, неразобщенных створок, так же как и их ядер, не обнаружено. Кроме случаев постоянной разобщенности створок *Bivalvia* отмечались неоднократно факты окатанности и поломанности раковин, что явственно наблюдалось на отпечатках как у брюхоногих, так и у двустворчатых моллюсков. Таким образом, в момент захоронения остатков акчагыльских моллюсков последние подвергались окатыванию и переносу и часто бывали сильно повреждены.

Как литологический состав, так и тафономические особенности образования акчагыльских пород показывают, что они отлагались в области при-

брежного мелководья, в непосредственной близости от берега, сложенного в основном известняками, причем привноса иного, например песчаного, терригенного материала не происходило.

Исходя из условий залегания акчагыльских осадков, а также соотношения их с понтическими, можно полагать, что к моменту отложения акчагыльских слоев береговой склон был в чертах, близких к современным, уже сформирован и что береговая линия акчагыльского моря на территории значительной части западного Мангышлака располагалась вблизи береговой линии данного участка современного Каспия.

Из фауны акчагыла в районе мыса Песчаного мы располагаем следующими формами: *Cardium dombra* Andrus., *C. kumuchicum* Andrus., *C. konschini* Andrus., *Cardium* sp. sp. ex gr. *dombra* Andrus., *Mastra karabugasica* Andrus., *M. subcaspia* Andrus., *M. venjukovi* Andrus., *Potamides caspius* Andrus., *Clessiniola polëjaevi* Andrus., *Cl. intermedia* Andrus., *Cl. utvensis* Andrus.

Судя по обилию здесь *Cardium konschini* Andrus., встречающегося в больших количествах в среднем горизонте акчагыльского яруса, можно предполагать, что возраст известняков с перечисленной выше фауной скорее всего среднеакчагыльский и что по времени своего образования эти известняки отвечают максимуму развития акчагыльской трансгрессии.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1958

Всесоюзный аэрогеологический трест  
Министерства геологии и охраны недр СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Федорович, Тр. СОПС, научно-популярн. очерк. Экспед. Всесоюзн. акад. наук, 1931 г., Л., 1932, стр. 200—207.



В. Ф. БАРАБАНОВ

К ВОПРОСУ О РОЛИ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ПРОЦЕССАХ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КВАРЦ-ВОЛЬФРАМИТОВЫХ ЖИЛАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 18 X 1957)

В генетической минералогии широко распространено мнение, согласно которому последовательность выделения минералов в жилах зависит прежде всего от падения температуры<sup>(10)</sup>. Поэтому до сих пор все процессы минералообразования в жилах принято делить главным образом по их «температурности». Надежные критерии для последней, однако, отсутствуют.

В самое последнее время делаются многочисленные попытки установить также давления, при которых формируются гидротермальные жилы<sup>(5, 11-13)</sup>. Интерес к определению природных давлений при процессах эндогенного минералообразования вызывается прежде всего тем, что именно давление, по-видимому, обуславливает существование высококонцентрированных растворов<sup>(12)</sup>. Можно также предполагать, что изменение концентрации природных минералообразующих растворов и связанные с этим явления вызываются колебаниями давления, а не температуры<sup>(12)</sup>, ибо последняя является более инертным параметром. Действительно, значительные колебания внутреннего давления в жилах фиксируются почти повсеместно и подтверждаются экспериментальными исследованиями<sup>(3, 5, 9, 13)</sup>.

Изучение минералогии Букуинского, Белухинского, Антоновогорского, Соктуйского и Шерловогорского месторождений в Восточном Забайкалье, где широко распространены явления приоткрывания кварц-вольфрамитовых жил в процессе их формирования, позволило нам собрать фактический материал, показывающий влияние колебаний внутреннего давления в жилах на ход минералообразования.

Изложение результатов изучения этого материала и составляет содержание настоящей статьи.

Наблюдения над парагенезисами и текстурными особенностями минеральных ассоциаций названных месторождений позволяют думать, что результаты приоткрывания жильных трещин зависят прежде всего от фазового характера минералообразующей среды и от скорости падения внутреннего давления в жилах.

В связи с этим ниже будут рассмотрены случаи, когда жильная полость заполнена: а) гидротермальным раствором и б) газом или паром.

а. Жильная полость заполнена жидким раствором. При медленном приоткрывании полости, заполненной раствором, последний, вероятно, не испытывает большого пересыщения, поэтому в жильной полости идет лишь несколько более ускоренное отложение вещества с образованием у минеральных агрегатов характерных текстур<sup>(2)</sup>. В наших месторождениях примером этого являются параллельно-шестоватые кварцы круто падающих жил Букуки (жилы Озерная, Мачеха и др.). Механизм образования таких текстур подробно описан в литературе<sup>(2)</sup>.

Небольшое пересыщение раствора газообразной фазой в процессе медленного приоткрывания трещин вызывает оседание единичных газовых



цит, кальцит, пирит и т. п.), который и выпадает при приоткрывании трещин оседая в виде тончайшей припудренности на гранях растущих кристаллов и затем покрываясь, как чехлом, новой порцией вещества, консервирующей эту припудренность (рис. 2).

Мгновенные приоткрывания жильных трещин со значительным увеличением объема полостей вызывают большие пересыщения минералообразующего раствора, которые могут сохраняться в течение значительного времени. Возникающие при этом многочисленные центры кристаллизации в зависимости от условий образуют агрегаты от скрытокристаллических роговиковых, до игольчатых и мелкозернистых. Роговиковые кварцы и натечные флюориты с характерным колломорфным обликом широко распространены на наших месторождениях. Они приурочены к кварцевым жилам многократного раскрытия: жилы Мачеха, Озерная и др. на Букуке; жилы №№ 4, 11, 49 и др. — на Белухе и т. д. Роговиковый кварц и натечный флюорит обычно в виде слоев покрывают брекчированную массу жильного кварца, а также стенки жильных трещин. Кристаллы, составляющие их колломорфные агрегаты, под микроскопом оказываются переполненными газоводными включениями, подобно изображенным на рис. 1. Все это свидетельствует об образовании их не из ювенильных высокотемпературных коллоидных растворов, а из гидротермальных истинных растворов, пересыщение которых носит локальный характер и связано с жильным трещинообразованием.

По мере падения пересыщения раствора, в ходе его кристаллизации в растущем агрегате кристаллов все более отчетливо проявляется действие закона геометрического отбора<sup>(2)</sup>. Так возникают обычные в крутопадающих жилах Букуки щетковидные агрегаты прозрачного кварца, которыми завершается кристаллизация роговикового кварца. Таковы же по-видимому, в генетическом отношении и хрусталеносные сердцевинчатые агрегаты жезд. Весьма характерно, что подобные образования свойственны замкнутым полостям, имеющим форму чечевиц, линз, миндалин.

Механические нарушения в жилах при мгновенном их приоткрывании выражаются несколько иначе. Переход минералообразующего раствора в момент раскрытия жилы в вязкую, гелеобразную массу приводит к тому, что механические обломки минералов не принимают вид брекчии, а оказываются как бы взвешенными в тонкозернистой массе роговикового кварца или колломорфного флюорита. На рис. 3 можно видеть деформированные пластинки марказита, заключенные в роговиковом кварце. Они явились дополнительным субстратом для возникновения многочисленных центров кристаллизации. Здесь же наблюдается укрупнение зерен кварца в процессе их роста и подчинение их геометрическому отбору. Наличие большого количества первичных газоводных включений в таком кварце свидетельствует о пересыщении раствора газовой фазой, которое имело место в течение всего времени, пока шла его кристаллизация.

Случаи резкого возрастания внутреннего давления в жилах, заполненных минералообразующим раствором, приводят к противоположным следствиям. Они фиксируются явлениями более или менее отчетливо выраженной резорбции ранее образовавшихся минералов. Возникающие при этом фигуры травления, как правило, ничего общего с воздействием летучих не имеют. Они появляются одновременно на кристаллах различных минералов (кварц, пирит, вольфрамит, флюорит и др.) и почти всегда сочетаются с фигурами роста тех же минералов.

Рис. 1. Друзовая полость, сложенная кристаллами зонарного кварца. Темные зоны в кварце переполнены газоводными включениями. Шлиф. Без анализатора. 41×

Рис. 2. Sapped-quartz, в котором силы сцепления между отдельными зонами роста ослаблены прослойками тонкозернистого серицита. 1:2

Рис. 3. Обломки пластинок марказита (черное), заключенные в роговиковом кварце. Шлиф. Николы скрещены. 41×

Рис. 4. Зонарный кристалл топаза<sup>(1)</sup>. Внутренняя зона кристалла (белое) сильно трещиноватая и пористая. Нат. вел.



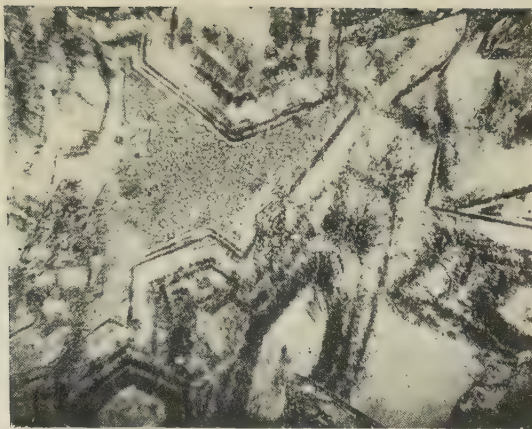


Рис. 1

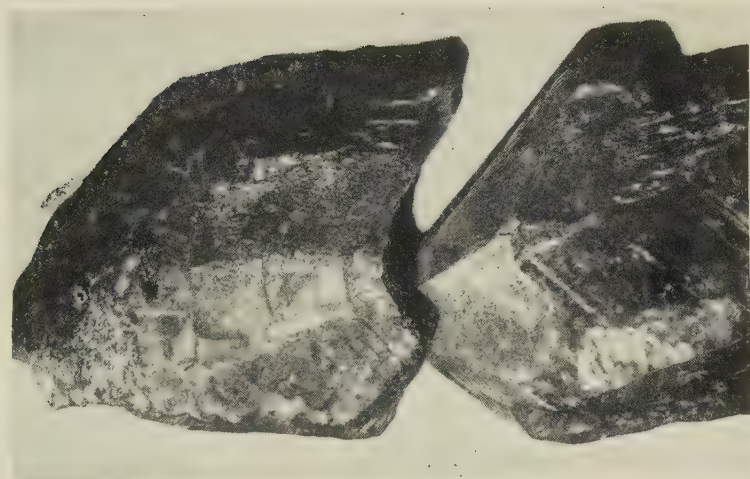


Рис. 2

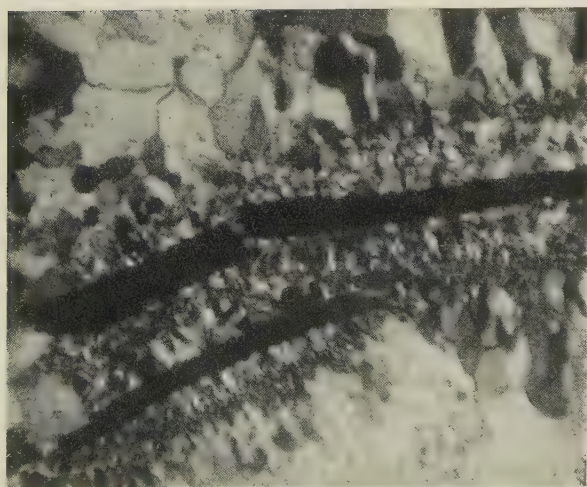


Рис. 3

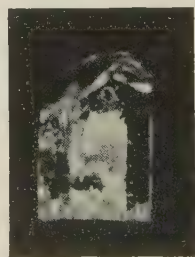


Рис. 4



б. Жильная полость заполнена паром или газом. Группа более трудно познаваемых явлений возникает в случае приоткрывания жильных трещин, заполненных паром или газом.

При медленном их приоткрывании образующаяся локальная трещиноватость морфологически трудно отличима от других случаев медленного приоткрывания трещин, уже рассмотренных выше.

При быстром же раскрытии трещин, в местах нарушения целостности жил возникает брекчия, состоящая из плохо сцементированных угловатых обломков жильных минералов. Если при этом последующего поступления в трещину растворов не происходило, то угловатые обломки брекчии следов регенерации не несут.

В друзовых полостях жил, сложенных кварцем, топазом, аквамаринном, мгновенный сброс давления, обусловленный быстрым раскрытием трещины, вызывает растрескивание поверхности кристаллических индивидуумов. Так возникают белесоватые морионы Букуки, призматические грани которых покрыты эмалевидной трещиноватой коркой. Таковы же по генезису «колёвьи зубы» Шерловой горы — топазы, с погребенными трещиноватыми зонами (рис. 4) (1).

В аналогичных условиях растрескиванию подвергаются, по-видимому, и поверхности рудных минералов (пирита, сфалерита, вольфрамиты и др.). Однако из-за непрозрачности их, а также благодаря их способности легко залечивать механические дефекты при регенерации, рудные минералы мало пригодны для наблюдения подобных явлений.

В заключение следует подчеркнуть, что приоткрывание жильных трещин часто сопровождается поступлением новых порций минералообразующего раствора с иным вещественным составом. При этом, если новая порция раствора химически инертна по отношению к жильным минералам, то образующиеся из нее новые минералы спокойно нарастают на ранее отложившиеся, покрывают их в виде корок или, наконец, цементируют брекчию из более ранних минералов.

Поступление в жилу химически активных растворов вызывает взаимодействие их с жильными минералами. Последнее мы устанавливаем по широко представленным в наших жилах явлениям метасоматических замещений вольфрамиты пиритом, сфалерита — халькопиритом, кварца — микроклином и альбитом и т. п.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступило  
18 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Барабанов, Л. Ступкина, Вестн. ЛГУ, № 10 (1955). <sup>2</sup> Д. П. Григорьев, Зап. Всесоюз. минерал. общ., 83, в. 3 (1954). <sup>3</sup> Г. Г. Грушкин, Тр. Инст. геол. наук АН УзССР, в. 4 (1949). <sup>4</sup> Н. П. Ермаков, Исследования минералообразующих растворов (температуры и агрегатное состояние), Харьков, 1950. <sup>5</sup> П. В. Клевцов, Исследование некоторых термодинамических свойств концентрированных водных растворов солей в приложении к геологической термометрии, Изд. АН СССР, 1955. <sup>6</sup> Е. М. Лазько, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 5 (1951). <sup>7</sup> О. Д. Левицкий, Вольфрамовые месторождения Восточного Забайкалья, Изд. АН СССР, 1939. <sup>8</sup> М. В. Пикун, Поведение взвешенных примесей при кристаллизации, М., 1954. <sup>9</sup> Р. Ф. Сухорский, Температурный режим образования некоторых хрусталеносных месторождений Алдана, Львов, 1954. <sup>10</sup> А. Е. Ферсман, Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, Изд. АН СССР, 1940. <sup>11</sup> С. А. Чайковский, Газовые и жидкие включения в кварцах пегматитов Коростеньского плутона, Киев, 1951. <sup>12</sup> Н. Н. Шефтал, Сборн. Вопросы минералогии и геохимии, Изд. АН СССР, 1956. <sup>13</sup> В. В. Якубова, Тр. Минерал. музея АН СССР, 1955, стр. 132.





Член-корреспондент АН СССР А. Г. ВОЛОГДИН

## НИЖНЕКЕМБРИЙСКИЕ ФОРАМИНИФЕРЫ ТУВЫ

Установленные к настоящему времени немногочисленные остатки фораминифер в кембрийских отложениях пополнились в 1957 г. открытием этой фауны в слоях нижнего кембрия Тувинской автономной области. В одном из образцов коллекции археоциатовых известняков, собранной Г. Н. Лукашевым (Всесоюзный геологический институт), автор обнаружил обильные остатки микрофауны совместно с остатками археоциат, а также зеленых и красных водорослей. Материал был собран на южном склоне хр. Восточного Танну-Ола, в долине р. Ирбитей, в 100 м южнее тропы на бывший пос. Чалааты (обнажение 1707).

При наблюдении в прозрачных шлифах автору удалось различить в породе обильные многообразные микроскопические остатки раковин фораминифер, частично имеющие общие признаки с формами, описанными Е. А. Рейтлингер<sup>(2)</sup> на материале из синской свиты нижнего кембрия, из района низовьев р. Синей, левого притока р. Лены. Правда, Е. А. Рейтлингер, описав такие же органические остатки, как фораминиферы, впоследствии отказалась от этого взгляда. Но морфологически более разнообразный материал из хр. Танну-Ола позволяет утверждать, что та и другая находки принадлежат к фораминиферам, а именно, к одной из самых ранних групп этого отряда простейших, простота и примитивность раковин которых соответствуют геологическому времени их существования.

Раковины фораминифер были изучены лишь по сечениям в шлифах, но их малые размеры (в среднем около 0,1 мм в поперечнике) при значительной толщине шлифа позволяют понять их трехмерное строение.

### Отряд REITLINGERELLIDA VOLOGDIN, ORD. NOV.

Раковины свободные, состоящие из постоянного диаметра трубчатой камеры, завитой или по расширяющейся спирали, или по спирали, имеющей цилиндрическую форму, или по спирали, навитой на начальный оборот клубкообразно. Диаметр трубки 0,016—0,017 мм, реже — не более 0,10 мм. Роды: *Obruchevella* Reitlinger, 1948; *Glomovertella* Reitlinger, 1948; *Cavifera* Reitlinger, 1948; *Syniella* Reitlinger, 1948; *Tuvaellina* Vologdin, gen. nov.; *Bostrychosaria* Vologdin, gen. nov.; *Flexurella* Vologdin, gen. nov.; *Kordeella* Vologdin, gen. nov.; *Lukashevella* Vologdin, gen. nov.; *Lebedevaella* Vologdin, gen. nov.; *Reitlingerella* Vologdin, gen. nov.

Выделение нового отряда диктуется невозможностью отнесения перечисленных выше родов к какому-либо из известных отрядов фораминифер. Следует отметить, что характер строения камер у относимых к нему форм исключает возможность признания некоторых ранее описанных родов этого отряда<sup>(2)</sup> водорослями, как это ошибочно делает М. К. Элиас<sup>(3)</sup>. Из древнейших (тоже кембрийских) водорослей действительно сходными можно считать виды рода *Girvanella* Nicholson et Etheridge, 1888. По данным изучения последних из кембрия востока СССР и Китая, нити гирванелл имели клеточное строение<sup>(1)</sup>, а колонии этих водорослей всегда подчинены пространственному положению субстрата.

Трубчатая раковина образована путем навивания трубки диаметром 0,016 мм по спирали с уширением оборотов, при тесном примыкании одного оборота к другому. Тип рода *T. prima* Vologdin, gen. et sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува.

*Tuvaellina prima* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 1). Раковина обратно-ширококоническая, плотно навитая. Диаметр трубки 0,016 мм, поперечник 0,06 мм.

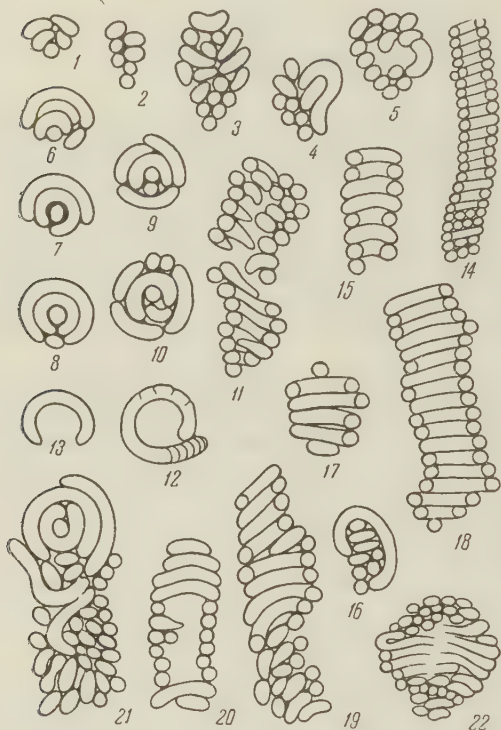


Рис. 1. 1 — *Tuvaellina prima* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 260×; 2 — *T. longiuscula* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 3 — *T. composita* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 260×; 4 — *Bostrychosaria bistorta* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 5 — *B. cavitata* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 260×; 6, 7 — *Flexurella obvoluta* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 8 — *F. discoidea* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 260×; 9, 10 — *Kordeella campylodroma* Vologdin, gen. et sp. nov., поперечное сечение, 210×; 11 — то же, продольное сечение, 210×; 12, 13 — *Caviifera concinna* Reitlinger, 1948; сечение в плоскости и не в плоскости раковин, 210×; 14 — *Obruchevelia aff. delicata* Reitlinger, 1948, продольное сечение, 210×; 15 — *Lukaschewella cf. tannuolaica* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 16 — *Bostrychosaria aff. bistorta* Vologdin, sp. nov., косое сечение, 210×; 17, 18 — *Lukaschewella spiralis* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 19, 20 — *L. tannuolaica* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 21 — *Lebedevaella involutis* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×; 22 — *Reitlingerella densa* Vologdin, gen. et sp. nov., продольное сечение, 210×.

Нижний кембрий, южный склон хр. Танну-Ола, р. Кадый, Тува

*Tuvaellina longiuscula* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 2). Раковина обратно-узкоконическая, до 0,08 мм в длину при ширине до 0,05 мм.

*Tuvaellina composita* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 3). Раковина образована первоначально неправильными оборотами трубки с постепенным их уширением; затем ширина оборотов, в пределах достигающих 0,1 мм, постепенно сужается. Общая длина раковины до 0,3 мм.

## Род *Bostrychosaria* Vologdin, gen. nov.

Трубчатая раковина образована неправильным наворачиванием трубки диаметром в 0,017 мм петлями, ориентированными как поперек к направлению роста, так и продольно, с образованием более или менее изометричного тела. Тип рода *B. bistorta* Vologdin, gen. et sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува.

*Bostrychosaria bistorta* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 4, 16). Плотна навитая трубчатая раковина с трубкой диаметром 0,017 мм образована уширяющимися петлями, ориентированными поперечно и продольно.

*Bostrychosaria cavitata* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 5). Трубчатая раковина, с трубкой около 0,016 мм в поперечнике, образована постепенно уши-



ряющимися оборотами, первично путем образования поперечных петель, затем то продольных, то поперечных снова, в виде изометричного тела, со свободным пространством внутри.

#### Род *Flexurella* Vologdin, gen. nov.

| Раковина трубчатая, уплощенная, более или менее дискообразная, образованная последовательно дугообразным навиванием трубки на начальную часть камеры до двух-трех оборотов, со смыканием или без смыкания. Тип рода *F. obvoluta* Vologdin, sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува.

*Flexurella obvoluta* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 6). Трубка раковины образует на ее начальной части два-три неполных оборота, расположенных более или менее в одной плоскости. Диаметр трубки 0,017 мм. У другого экземпляра (рис. 1, 7) начальная часть камеры облечена первым оборотом со всех сторон.

*Flexurella discoidea* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 8). Трубчатая раковина навита более или менее в одной плоскости с образованием дисковидного тела до 0,1 мм в диаметре. Положение начальной ее части не установлено.

#### Род *Kordeella* Vologdin gen. nov.

| Раковина изометричная или более или менее вытянутая в направлении ее общего роста; образована плотно смыкающимися петлями трубки диаметром 0,017 мм, причем ширина петель и их наклон к оси тела варьируют. Тип рода *K. campylodroma* Vologdin, sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува, от имени К. Б. Кордэ, старшего научного сотрудника Палеонтологического института АН СССР, исследователя кембрийских водорослей Сибири.

*Kordeella campylodroma* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 9—11). Трубка раковины образует петли спиралевидно, переменной ширины (не свыше 0,1 мм), с различным наклоном петель к оси тела, причем внутри наблюдается местами свободное пространство, при общей тенденции к развитию раковины в одном направлении. Диаметр трубки 0,017 мм.

#### Род *Cavifera* Reitlinger, 1948

Раковина свободная; образована трубчатой камерой, завитой плоскостно в один оборот, с полостью внутри. Трубка имеет первоначальный диаметр 0,020 мм, к концу петли уширенный до 0,026 мм. Тип рода *C. concinna* Reitlinger, 1948, куторгиновая свита, р. Синяя, Якутия.

*Cavifera concinna* Reitlinger (рис. 1, 12, 13). Трубка раковины согнута по спирали в кольцо, причем сечение ее незначительно увеличивается, достигая 0,026 мм. Имеются неясные следы перемычек у дистальной части трубки. В остальном форма сходна с описанной Е. А. Рейтлингер.

#### Род *Obruchevela* Reitlinger, 1948

Трубчатая камера раковины завита по винтовой спирали при общей цилиндрической форме тела, с полостью в осевой зоне. Тип рода *O. delicata* Reitlinger, 1948, нижний кембрий, синская свита, р. Лена.

*Obruchevela aff. delicata* Reitlinger, 1948 (рис. 1, 14). Раковина трубчатая, диаметром 0,013—0,014 мм, образует вытянутую в одном направлении почти правильную спираль до 0,04 мм в поперечнике со свободным пространством внутри, кроме начальной части трубки. Вид сходен с описанным Е. А. Рейтлингер, за исключением диаметра трубки, который у якутской формы больше (0,037—0,049). Поэтому вид определен как родственный якутскому. Нижний кембрий хр. Танну-Ола, Тува, р. Лена в Якутии.

## Род *Lukashevella* Vologdin, gen. nov.

Трубчатая камера раковины завита по винтовой спирали, с некоторыми вариациями в размерах петель и степени их смыкания друг с другом. Тип рода *L. spiralis* Vologdin, sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува, от имени Г. Н. Лукашева, геолога, открывшего ряд местонахождений кембрийских фаун на хр. Танну-Ола.

*Lukashevella spiralis* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 17, 18). Раковины более или менее удлинённые, субцилиндрические. Петли трубки, диаметром 0,017 мм, разновелики (от 0,08 до 0,10 мм), иногда сомкнуты слабо.

*Lukashevella tannuolaica* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 19, 20). Петли трубчатой камеры, в общем образованной по винтовой спирали, неправильны по величине их, варьирующей от 0,05 до 0,10 мм, и по углу наклона к оси раковины. Кроме того, они часто несколько изогнуты и слабо сомкнуты. Диаметр трубки 0,017—0,02 мм. Внутреннее пространство то свободно, то заполнено петлями меньшего размера.

## Род *Lebedevaella* Vologdin, gen. nov.

Раковина до 0,14 мм в поперечнике, до 0,28 мм в длину образована тесным сплетением трубчатой камеры, диаметром 0,020 мм, путем образования разновеликих петель, ориентированных поперечно, наклонно и в осевой плоскости. Тип рода *L. involventis* Vologdin, sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува, от имени З. А. Лебедевой, известного первоописателя геологии Тувы.

*Lebedevaella involventis* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 21). Раковина трубчатая, до 0,14 мм в поперечнике и до 0,28—0,30 мм в длину, образована последовательно расположенными разновеликими петлями, различно ориентированными к ее оси. Внутренней полости нет.

## Род *Reitlingerella* Vologdin, gen. nov.

Раковина изометричная, образованная системой трубчатых камер, тесно сомкнутых, согнутых в петли различной формы и размера, ориентированных то поперечно к оси, то радиально. Тип рода *R. densa* Vologdin, sp. nov., нижний кембрий, р. Ирбитей, Тува, от имени Е. А. Рейтлингер, первоописателя фораминифер из кембрия бассейна р. Лены.

*Reitlingerella densa* Vologdin, sp. nov. (рис. 1, 22). Трубчатые камеры раковины, имеющей до 0,3 мм в длину и ширину, при поперечнике трубок 0,013—0,014 мм, образуют петли в плоскостях, лежащих поперек оси и в осевых, с тенденцией к облеканию одних петель другими.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XII 1957

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Вологдин, Acta Palaeont. Sinica, 5 (1957). <sup>2</sup> Е. А. Рейтлингер, Бюлл. МОИП, отд. геол., 23 (2) (1948). <sup>3</sup> М. К. Elias, J. Paleont., 28, № 1. 52 (1954).

В. Г. КОНАРЕВ, С. З. ЗАКИРОВ и Т. Н. ЕЛСАКОВА

## ПИРОНИНОФИЛИЯ ЯДРА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 11 I 1958)

Принято считать, что при окрашивании тканей по Унна (<sup>1,3</sup>) пиронин адсорбируется цитоплазмой и ядрышком, содержащими рибонуклеиновую кислоту (РНК), метиленовый зеленый — хроматином ядра, содержащим дезоксирибонуклеиновую кислоту (ДНК). У растений метиленовый зеленый сильнее адсорбируют ядра молодых тканей, чем старых (<sup>4,5</sup>). Ослабление адсорбции его с возрастом ядра чаще сопровождается ослаблением реакции Фельгена, что свидетельствует о снижении содержания ДНК (<sup>6-8</sup>). Однако ослабление и даже отсутствие окрашивания ядер метиленовым зеленым может иметь место и при наличии интенсивной реакции Фельгена (<sup>9,3,8</sup>). По нашим многолетним наблюдениям, определенная категория таких ядер приобретает способность окрашиваться пиронином, т. е. становится пиронинофильной.

Нами установлено, что пиронинофилия ядер чаще проявляется в паренхиме, в склерогенных клетках мелкоклетной паренхимы накануне превращения их в механические элементы, в клетках, прилегающих к крупным сосудам в фазу их формирования. У ядер молодых тканей, в том числе меристемы, богатых ДНК, пиронинофилия возникает при явлениях голодания растения. Отдельные ядра, приобретая пиронинофильную субстанцию, сохраняют способность адсорбировать и метиленовый зеленый. Такие «переходные» ядра при окрашивании по Унна имеют грязно-зеленый или бурый цвет. Ядра сосудообразующих клеток, дерматогена, спутниц ситовидных клеток и прокаμβиальной системы приобретают пиронинофилию только при крайнем истощении растения.

**Природа пиронинофилии.** Проявление у ядер сродства к пиронину при одновременном исчезновении такового к метиленовому зеленому свидетельствует о том, что пиронинофилия обусловлена изменением состояния ДНК в ядре. РНК к пиронинофилии ядра в данном случае не причастна, так как обработка препаратов раствором рибонуклеазы, свободной от протеаз (приготовлена по Макдональду (<sup>10</sup>)), пиронинофилию не снимает.

Известно, что сродством к метиленовому зеленому обладает только высокополимерная ДНК (<sup>3,9,11-13</sup>). По данным Кэрник (<sup>11-13</sup>), деполимеризованная ДНК окрашивается пиронином так же интенсивно, как и РНК.

Для выяснения природы пиронинофилии ядра мы провели следующие исследования. Фиксированная смесью Карнуа кожица лука *Allium* сера и депарафинированные микротомные срезы молодых тканей проростков кукурузы и гороха, ядра которых хорошо адсорбируют метиленовый зеленый, перед окрашиванием по Унна подвергались воздействию различными факторами. В приготовленных препаратах ядра этих тканей оказались пиронинофильными в следующих случаях: 1) после 5-минутной обработки в 1 N HCl при 60° или после 1,5 — 2 часов обработки при 20°; 2) после 2—3-суточной обработки раствором Кнопа или М NaCl; 3) после 10-минутной



обработки горячим паром (10-минутное кипячение в этиловом спирте пиронинофилию не вызывает); 4) после 2-часового у.ф. облучения (ПРК-4, расстояние от источника света 40 см).

Лучше всего структура пиронинофильного ядра сохраняется после обработки 1 *N* HCl при 20°. Обработка препаратов рибонуклеазой не снимает искусственно вызываемой пиронинофилии ядер. Детальное изучение ядерных структур при больших увеличениях показывает, что локализация пиронинофильной субстанции и интенсивность пиронинофилии точно соответствует локализации и интенсивности нуклеальной реакции Фельгена а также локализации хроматина, обнаруживаемого по адсорбции метиленового зеленого до проявления пиронинофилии.

Искусственно вызываемая пиронинофилия ядер по всем признакам соответствует пиронинофилии, возникающей естественным путем как результат возрастных изменений и нарушений в обмене веществ при голодании растений. На общность между явлениями искусственной и естественной пиронинофилии указывают следующие установленные нами два весьма важных обстоятельства:

1. Во всех случаях ядра с естественной пиронинофильей дают довольно четкую нуклеальную реакцию Фельгена без предварительного гидролиза в 1 *N* HCl.

2. Как искусственно полученные (после кислотного гидролиза), так и естественно возникающие пиронинофильные ядра отличаются высоким сродством к кислому красителю — зеленому прочному, являющемуся, как известно, довольно специфическим реактивом на свободные гистоны (<sup>15,16</sup>).

Все эти факты дают основание считать, что ослабление адсорбции метиленового зеленого и проявление пиронинофилии у клеточного ядра как под влиянием кислотного гидролиза, так и при изменении физиологического состояния тканей связано с изменением состояния ДНК в ядре. Последнее, по нашему мнению, сводится, во-первых, к деполимеризации молекулы ДНК; во-вторых, к частичной химической деградации, заключающейся в отщеплении пуриновых оснований и в образовании апуриновой кислоты, способной давать реакцию Фельгена без предварительного гидролиза; и, наконец, в-третьих, — к ослаблению связи ДНК с белком в нуклеопротеидах, что обнаруживается в усилении адсорбции ядром зеленого прочного за счет гистонов.

Определение состояния ДНК в ядре. Изучение условий проявления пиронинофилии позволило нам установить, что для ослабления адсорбции метиленового зеленого и проявления пиронинофилии ядра разных тканей требуют различной продолжительности воздействия на них указанных выше факторов, что свидетельствует о различной «прочности» ДНК. Это явление мы положили в основу разработки метода оценки состояния ДНК в ядре. Сущность метода заключается в следующем.

Материал фиксируется спиртом, спирто-хлороформенной смесью (3 : 1) или смесью Карнуа. После фиксации и обезвоживания объект проводится через спирты и ксилол или хлороформ и заливается в парафин. Серии депарафинированных срезов перед окрашиванием метиленовым зеленым — пиронином обрабатываются 1 *N* HCl при 20° в течение различного времени (от 5 мин. до 2 час.) с различными интервалами (5, 10, 20 мин.) в зависимости от объекта и цели опыта. После гидролиза срезы споласкиваются водой, окрашиваются 30 мин. метиленовым зеленым — пиронином по Тревану и Шерроку (<sup>16</sup>) и после обезвоживания заделываются в бальзам.

С увеличением длительности гидролиза окраска ядер меняется в такой последовательности: зеленая — светло-зеленая (иногда буро-зеленая) — фиолетовая (иногда коричневая) — малиновая — красная — оранжевая — желтая — светло-желтая. Пиронинофилия условно определяется по появлению красной окраски. С появлением оранжевой окраски начинается распад структур и деградация ядра, что сопровождается ослаблением и исчезновением нуклеальной реакции.

Наиболее устойчивыми к действию кислоты оказались ядра клеток в начальные фазы их дифференциации. Для проявления пиронинофилии они требуют не менее часового гидролиза. С возрастом клеток эта устойчивость неуклонно падает, что в ряде случаев приводит к проявлению естественной пиронинофилии. Например, у 15-дневного проростка гороха ближе к точке роста ядра паренхимы для проявления пиронинофилии требуют 25 мин. гидролиза, в середине стебля — 10 мин., а в основании его окрашиваются пиронином без предварительного гидролиза. Особенно резко снижается устойчивость ядер к кислоте под влиянием голодания растений.

Среди тканей наиболее устойчивы к кислоте ядра сосудобразующих клеток, дерматогена и прокамбиальной системы. Под влиянием голодания длительность гидролиза, необходимая для проявления пиронинофилии, здесь также сокращается. Однако естественная пиронинофилия у них проявляется только при сильном истощении растения, например при 10—15-дневном пребывании проростков кукурузы и гороха на воде после удаления эндосперма и семядолей.

Появление пиронинофильных ядер в меристемах, прокамбиальных системах и сосудобразующих клетках сопровождается прекращением митозов и угнетением развития соответствующих гистологических элементов.

Изложенный материал позволяет заключить, что состояние ДНК в ядре, оцениваемое по характеру адсорбции метиленового зеленого и пиронина, зависит от природы тканей и функционального состояния, условия питания организма и возраста клеток. Высокополимерная и прочно связанная с белком ДНК свойственна ядрам клеток в фазу их дифференциации и тканям с резко выраженными процессами новообразования специализированных морфологических структур.

Описанный выше метод подхода к изучению состояния ДНК позволяет выявлять разнокачественность ядер в пределах однородных тканей и даже в пределах клетки в процессе ее деления. Он может быть использован для оценки возрастных и функциональных изменений в клетках при решении ряда вопросов цитохимии и цитофизиологии.

Институт биологии  
Башкирского филиала Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Г. Роскин, Микроскопическая техника, 1951. <sup>2</sup> Д. Глик, Методика гистохимии, ИЛ, 1950. <sup>3</sup> Э. Пирс, Гистохимия, ИЛ, 1956. <sup>4</sup> В. Г. Конарев, Нуклеиновые кислоты и формообразовательные процессы у высших растений, Докторская диссертация, 1954. <sup>5</sup> В. Г. Конарев, Уч. зап. Чкаловск. гос. пед. инст., в. 8 (1956). <sup>6</sup> В. Г. Конарев, ДАН, **102**, № 2, 361 (1955). <sup>7</sup> А. В. Поллистер, Современные проблемы цитологии, ИЛ, 1955, стр. 91—103. <sup>8</sup> Т. П. Петровская-Баранова, Бот. журн., **41**, № 10 (1956). <sup>9</sup> Ж. Браше, Современные проблемы цитологии, ИЛ, 1952, стр. 11—38. <sup>10</sup> M. R. McDonald, J. Gen. Physiol., **32**, № 1, 39 (1948). <sup>11</sup> N. B. Kurnick, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol., **12**, 141 (1947). <sup>12</sup> N. B. Kurnick, Exp. Cell. Res., **1**, 151 (1950). <sup>13</sup> N. B. Kurnick, Exp. Cell. Res., **3**, № 2 (1952). <sup>14</sup> W. Vercauteren, Enzymologia, **14**, № 9, 134 (1950). <sup>15</sup> B. P. Kaufmann, M. R. McDonald, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol., **14**, 85 (1950). <sup>16</sup> P. J. Trevaan, A. Shargrook, J. Path. Bacteriol., **63**, 326 (1951). <sup>17</sup> D. P. Bloch, G. C. Godman, J. Biophys. and Biochem. Cytol., **1**, № 1, 17 (1955).

П. В. МАКАРОВ

## ДИНАМИКА ПОЛИСАХАРИДОВ В ХОДЕ ГАМЕТОГЕНЕЗА, ОПЛОДОТВОРЕНИЯ И ДРОБЛЕНИЯ ЯИЦ *PARASCARIS EQUORUM*

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 10 II 1958)

Вопрос о локализации в клетке полисахаридов в последние годы привлекает внимание многих исследователей. Распределение этих соединений было изучено в нормальных и экспериментальных условиях, в злокачественных опухолях, а также в женских и мужских половых клетках и развивающихся яйцах ряда объектов (морской еж <sup>(1,2)</sup>, циклоп <sup>(3)</sup> и др.). Такой классический объект, как лошадиная аскарида, насколько мне известно, в этом отношении не подвергался исследованию. Целью настоящей работы и явилось — заполнить этот пробел.

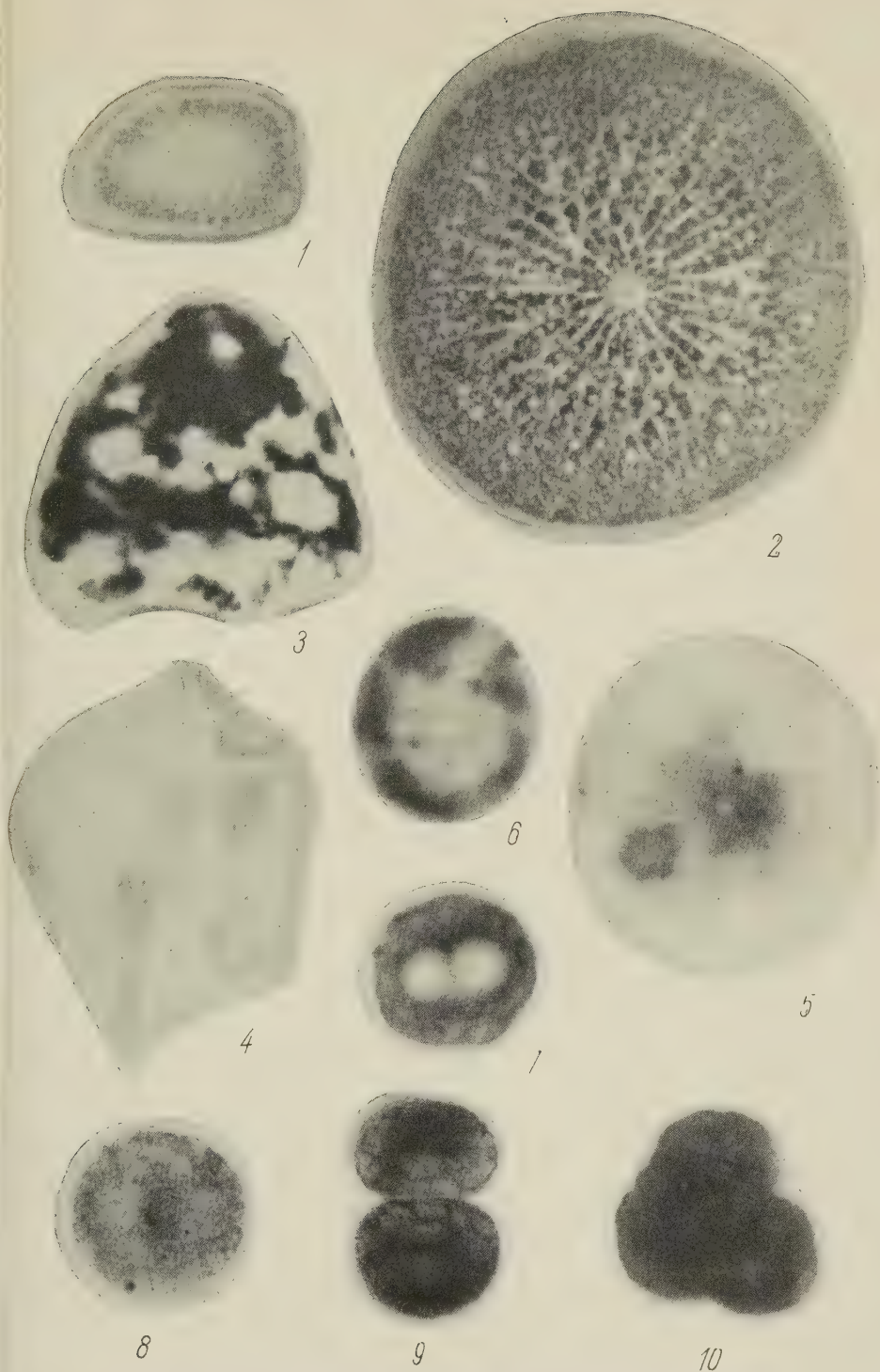
**М а т е р и а л и м е т о д и к а.** Объектом исследования служили яйца, яйцеводы и матки, а также семенники *Parascaris equorum univalens* и *bivalens*. Для получения дробящихся яиц концевые отделы матки выдерживались на увлажненной фильтровальной бумаге в чашках Петри при 32° в течение различных сроков <sup>(4)</sup>.

Материал фиксировался смесями Карнуа, Буэна, Навашина и спиртом с формалином, заливался через хлороформ в парафин. Срезы толщиной в 15—18  $\mu$  обрабатывались по Шабдашу — Хочкису <sup>(5,6)</sup> (перйодистая кислота 10 мин., проточная вода 5 мин., споласкивание H<sub>2</sub>O и *n* HCl, реактив Шиффа 15 мин., сернистые воды, проточная вода, заключение в канадский бальзам).

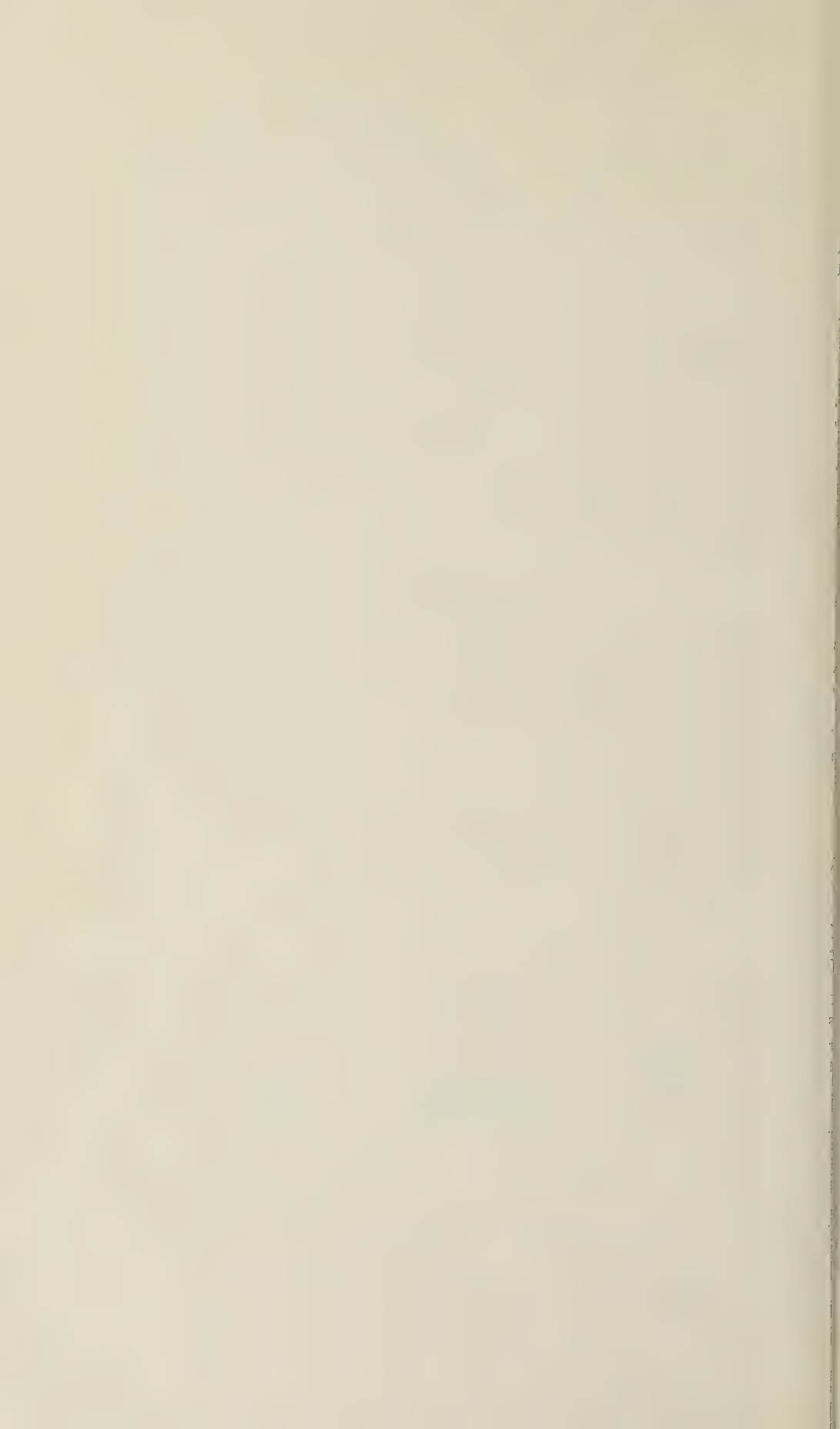
Для суждения о характере наблюдаемой окраски ставилось три контроля: 1) помещение препаратов в реактив Шиффа без предварительного воздействия перйодатом, 2) проведение реакции Шабдаша — Хочкиса после обработки срезов птиалином при 37° в течение 45—60 мин. и 3) замена птиалина, при тех же условиях, дистиллированной водой. Для лучшей ориентации в стадиях развития часть препаратов подкрашивалась метиловым зеленым, выявлявшим ядерный материал. Главным фиксатором, на котором основаны приводимые ниже данные, служила смесь Карнуа. При фиксации по Навашину и Буэну наблюдалось ослабление интенсивности реакции, а после смеси спирта с формалином, когда имела место исключительно яркая окраска, происходило заметное диффузное окрашивание цитоплазмы вне районов расположения полисахаридов.

**Г а м е т о г е н е з.** Молодые ооциты не содержат полисахаридов. Последние обнаруживаются лишь после того, как эти клетки приобретут призматическую форму, располагаясь по радиусам вокруг рахиса. Первые включения полисахаридов появляются в надъядерной и подъядерной областях. Они имеют форму чешуек и тяжей, располагающихся по периферии бесцветных вакуолей, и представляют, вероятно, продукт осаждения полисахаридов под влиянием фиксаторов. В рахисе в этот период полисахаридов обнаружить не удается, в то время как в ткани стенки яйцоника эти вещества имеются в большем количестве, располагаясь здесь в виде мелких зерен рядами. По-видимому, полисахариды поступают в ооциты не с апикального, а с базального полюса.





1. *Parascaris equorum*. Микрофото с препаратов, фиксированных по Карнуа и обработанных на полисахариды по Шабдашу—Хочкису. Оболочки яиц не видны. 1 и 2—об. 20, ок. 10; 3—10—об. 90, ок. 10. 1—молодые ооциты; полисахариды расположены в надъядерной и подъядерной области; 2—ооциты, переполнены полисахаридами, перед отделением от рахиса; 3—ооцит перед оплодотворением; высокое содержание полисахаридов; 4—яйцо после проникновения в него спермия, почти полное исчезновение полисахаридов; 5—яйцо с центрионо лежащим спермием; очень слабую реакцию на полисахариды дает зона расположения спермия и веретенового деления созревания; 6—яйцо в конце второго деления созревания, перед образованием пронуклео; накопление полисахаридов в периферической зоне; 7—зигота с интерфазными пронуклеусами; полисахариды распределяются равномерно в цитоплазме; 8—метафаза первого дробления; сферы центросом бедны полисахаридами; 9—стадия 2 бластомеров; в цитоплазме много полисахаридов; 10—стадия 4 бластомеров; очень высокое содержание полисахаридов



По мере роста ооцитов содержание полисахаридов в них нарастает (рис. 1, 1). Размеры включений увеличиваются, они начинают распространяться по всей цитоплазме. В выросших ооцитах, перед освобождением их от рахиса и поступлением в яйцевод, полисахариды заполняют все тело клетки, оставляя свободными места расположения ядра и белковых включений (рис. 1, 2). В это время полисахариды представлены массивными, соединяющимися между собой тяжами, крупными и мелкими глыбками.

В округлых готовых к оплодотворению ооцитах, которые лежат в яйцеводах, содержится большое количество полисахаридов, переполняющих цитоплазму (рис. 1, 3).

Резкую реакцию дает и ткань стенки яичника, причем здесь на общем диффузном фоне располагаются рядами мелкие зерна. В концевых отделах яичника, где лежат наиболее крупные ооциты, зерна отсутствуют или имеются в небольшом количестве. После обработки птиалином, при которой растворяются полностью полисахариды в ооцитах, зернышки также исчезают, диффузная же окраска сохраняется. При проведении реакции без воздействия периода ткани стенки яичника остается бесцветной. На этом основании можно предположить, что диффузная окраска в данном случае обусловлена наличием мукополисахаридов.

При изучении семенников ни в сперматогониях, ни в сперматоцитах, ни в сперматиде не удалось обнаружить присутствие полисахаридов. По этому признаку исследованный объект отличается от спермиогенных клеток других животных, например млекопитающих, у которых соответствующую реакцию дает акросомный аппарат. Сформированные спермии в половых путях самки также лишены полисахаридов.

О п л о д о т в о р е н и е. В ходе оплодотворения наблюдаются существенные изменения количества полисахаридов. При этом у разных особей хотя и наблюдаются довольно значительные вариации, общее направление процесса однотипно, и выражено оно всегда вполне отчетливо.

После проникновения в яйцо спермия содержание полисахаридов стремительно убывает, и обычно сохраняются лишь немногочисленные глыбки и тяжи, расположенные без определенной ориентации (рис. 1, 4).

После того как спермий займет центральное положение в яйце (рис. 1, 5), зона вокруг него дает диффузную розовую окраску, и лишь отдельные глыбки в этой области красятся более интенсивно. В фигуре первого деления созревания яйца иногда также обнаруживается наличие полисахаридов, как правило, располагающихся в виде тонких тяжей и палочковидных структур параллельно нитям веретена. Однако довольно часто такой локализации полисахаридов выявить не удастся, и веретено после обработки по Шабдашу — Хочкису остается бесцветным. После завершения второго деления созревания и начала образования пронуклеусов в яйце вновь появляются полисахариды, причем процесс начинается с периферии, где эти соединения образуют массивное кольцо с неровным внутренним краем (рис. 1, 6). В зиготе со сформированными пронуклеусами, как правило, содержится довольно много полисахаридов, распределенных — в виде глыбок и в диффузной форме — более или менее равномерно по цитоплазме (рис. 1, 7).

Следовательно, в ходе оплодотворения происходит исчезновение полисахаридов, которые, вероятно, затрачиваются, как соединения, богатые энергией, для осуществления той сложной и глубокой перестройки, сопровождающейся выработкой ряда включений (желтка, липидов), которая происходит в оплодотворенном яйце аскариды (?). После окончания этих процессов полисахариды вновь накапливаются в зиготе. Источником этого синтеза, по-видимому, служат липиды, которые образуются в зоне, окружающей спермий, а затем, к моменту формирования пронуклеусов, распределяются диффузно по цитоплазме (?).

Таким образом, зигота в интерфазе содержит довольно много полисахаридов, распределенных равномерно по цитоплазме. В пронуклеусах полисахаридов обнаружить не удалось.



Д р о б л е н и е. В ранней профазе первого дробления каких-либо закономерных изменений полисахаридов не наблюдается. В поздней профазе имеет место увеличение содержания полисахаридов, достигающее максимума в метафазе (рис. 1, 8). В этот период усиливается диффузная окраска цитоплазмы. Какого-либо накопления полисахаридов в веретене или в центросоме, как это описано для дробящихся яиц морского ежа (<sup>1</sup>) и циклопа (<sup>3</sup>), у аскариды не происходит. Более того, сферы центросом выступают в виде более светлых участков на фоне интенсивно окрашенной цитоплазмы. В каждом из двух бластомеров содержание полисахаридов остается высоким (рис. 1, 9). В ходе последующих дроблений оно продолжает нарастать (рис. 1, 10). Закономерных различий в количестве полисахаридов в разных бластомерах не наблюдается. Вопрос о динамике полисахаридов в процессе гастрюляции и последующих этапов развития аскариды должен послужить предметом дальнейших исследований.

Ленинградский  
санитарно-гигиенический медицинский институт

Поступило  
8 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Monné, D. B. Slaughterback, Exp. Cell Res., **1**, 3, 477 (1950). <sup>2</sup> J. Im-  
mers, Exp. Cell. Res., **12**, 1, 145 (1957). <sup>3</sup> H. Stich, Chromosoma, **6**, 3, 199 (1954).  
<sup>4</sup> E. Faugé-Fremiet, Arch. d'anat. micr., **15**, 435 (1913). <sup>5</sup> А. Л. Ш а б а д а ш, Изв. АН СССР, сер. биол., **6**, 745 (1947). <sup>6</sup> R. D. Hotchkiss, Arch. Biochem., **16**, 131 (1948). <sup>7</sup> П. В. М а к а р о в, Изв. АН СССР, сер. биол., **1**, 46 (1953).

Р. М. ПАВЛОВСКАЯ

# О ВЫЖИВАЕМОСТИ ЛИЧИНОК ХАМСЫ В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ И В НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ РАЙОНАХ ЧЕРНОГО МОРЯ В 1954—1955 гг. В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОРМОВЫХ УСЛОВИЙ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 6 II 1958)

До настоящего времени вопрос о факторах, обуславливающих колебание численности основных промысловых рыб Черного моря, остается мало изученным. Установлено, что одной из основных причин, определяющих колебание численности черноморской хамсы (*Engraulis encrasicolus* Z.), является выживаемость ее на ранних этапах развития, и особенно выживаемость личинок на первом этапе активного питания <sup>(1)</sup>.

В июне — августе 1954—1955 г. были проведены исследования по изучению питания личинок и молоди хамсы в северо-западной части и в некото-

Т а б л и ц а 1

Интенсивность питания личинок хамсы (4—10 мм) в Черном море

Район	Время	Плотность кормовых объектов личинок, экз/м <sup>3</sup>		Питающиеся личинки, %	Индекс наполнения, кишечника личинок
		лов сетью Джеди из газа № 61	лов сетью Джеди из газа № 38		
Северо-западный	VII 1954 г.	6500 (2000—14 000)		41	48
	VII 1955 г.	4800 (200—14 000*)	2000 (30—3500)	26	27
Меганом Туапсе — Батуми	VII 1955 г.	8824	4296	65	37
	VI 1955 г.		8312	71	76

\* В районе Евпатории 28 000 экз/м<sup>3</sup>.

рых других районах Черного моря путем анализа пищеварительных трактов с одновременным определением количества кормовых объектов в кубометре воды в районах сбора. Всего было проанализировано 936 кишечника личинок и молоди хамсы в 1954 г. и 1010 — в 1955 г.

Состав пищи личинок хамсы был изучен нами ранее <sup>(1)</sup>. Личинки размерами от 4 до 10 мм питаются мелкими, малоподвижными формами зоопланктона. Качественный состав пищи этой группы личинок небогатый и из года в год остается неизменным.

Для характеристики кормовых условий мы пользовались данными о численности в кубометре воды тех кормовых объектов, которыми питаются личинки на данном этапе развития. Плотность кормовых организмов для личинок размерами 4—10 мм в северо-западной части Черного моря в 1954 г. была больше, чем в 1955 г. Соответственно и показатели интенсивности питания личинок в 1954 г. оказались выше (табл. 1).

В 1954 г. в северо-западной части Черного моря кормовые организмы личинок хамсы распределялись более равномерно, чем в 1955 г. (рис. 1). Район, простирающийся от устья Дуная до мыса Тарханкут, был наиболее

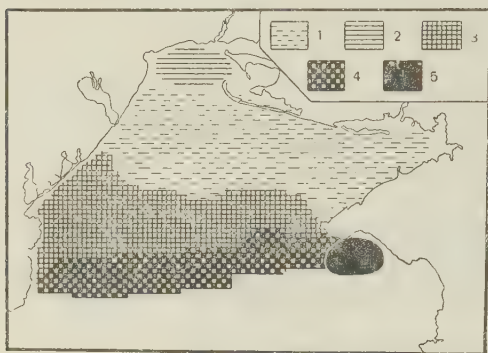


Рис. 1. Распределение организмов, кормных для личинок хамсы 4—10 мм, в северо-западной части Черного моря в июле 1955 г. в слое 10—0 м 1 —  $< 2,000$ , 2 — от 3000 до 4000, 3 — от 5000 до 9000, 4 — от 10000 до 14000, 5 — 28000 экз/м<sup>3</sup>

богат кормом на всей акватории северо-западной части Черного моря. Кормовых форм, которыми питаются личинки размерами от 4 до 10 мм, здесь насчитывалось от 5 до 14 тыс. экз/м<sup>3</sup> (рис. 1). На этой же акватории в основном находились личинки хамсы (рис. 2).

Плотность кормовых объектов и интенсивность питания хамсы тесно связаны (рис. 3). С увеличением численности кормовых форм в планктоне возрастает и интенсивность питания личинок хамсы. Наиболее интенсивное питание личинок в июле 1954 г. в северо-западной части Черного моря было при плотно-

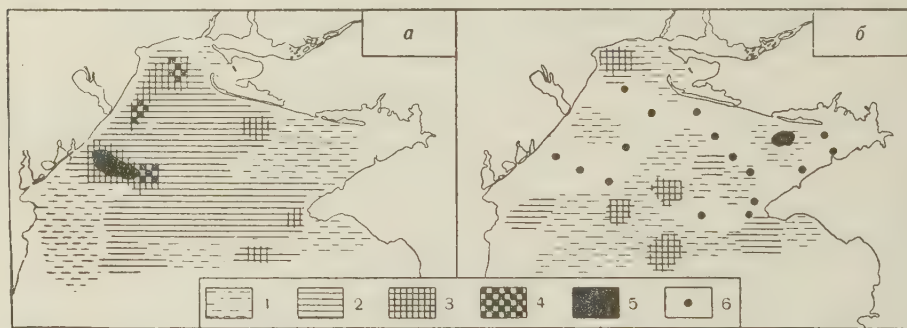


Рис. 2. Распределение личинок хамсы в северо-западной части Черного моря в июле 1954 и 1955 гг. а — 7—13 VII 1954 г., б — 9—30 VII 1955 г. 1 —  $< 100$ , 2 — от 101 до 500, 3 — от 501 до 1000, 4 — от 1001 до 5000, 5 — от 5001 до 10000 экз., 6 — не обнаружено

сти кормовых объектов 14 тыс. экз/м<sup>3</sup> (станция № 1181). Примерно такая же интенсивность питания личинок была в 1955 г. (станция № 1392) при плотности корма 12 тыс. экз/м<sup>3</sup>. При увеличении плотности до 28 тыс. экз/м<sup>3</sup> (станция № 1385) показатели интенсивности питания личинок оставались такими же, как и при 10—14 тыс. экз/м<sup>3</sup>. При числен-

ности кормовых форм менее 5—6 тыс. экз/м<sup>3</sup> интенсивность питания резко снижалась, а при числе организмов менее тысячи на 1 м<sup>3</sup> личинки оказались с пустыми кишечниками. Плотность корма в 10—14 тыс. экз/м<sup>3</sup> является оптимальной, при которой кормовые условия способствуют выживанию личинок на первом этапе активного питания, когда чувствительность к недостатку корма у них наиболее выражена.

В июле 1955 г. в северо-западной части Черного моря личинки хамсы интенсивно питались (рис. 1) только на небольшой акватории этого района, где плотность корма составляла 10—14 тыс. экз/м<sup>3</sup>. На большей акватории этого района с меньшей численностью кормовых организмов личинки хамсы голодали. Вследствие голодания темп приращения веса личинок хамсы на первом этапе питания в 1955 г. был ниже, чем в 1953—1954 гг.

Плохие кормовые условия в июле 1955 г. в северо-западной части Черного моря по сравнению с 1954 г. обусловили низкую интенсивность питания



и у личинок старшего возраста (10—25 мм). В 1954 г. питающихся личинок этой группы было 59%, со средним индексом наполнения кишечника 138, а в 1955 г. при таком же примерно количестве питающихся личинок (63%) средний индекс составил только 57.

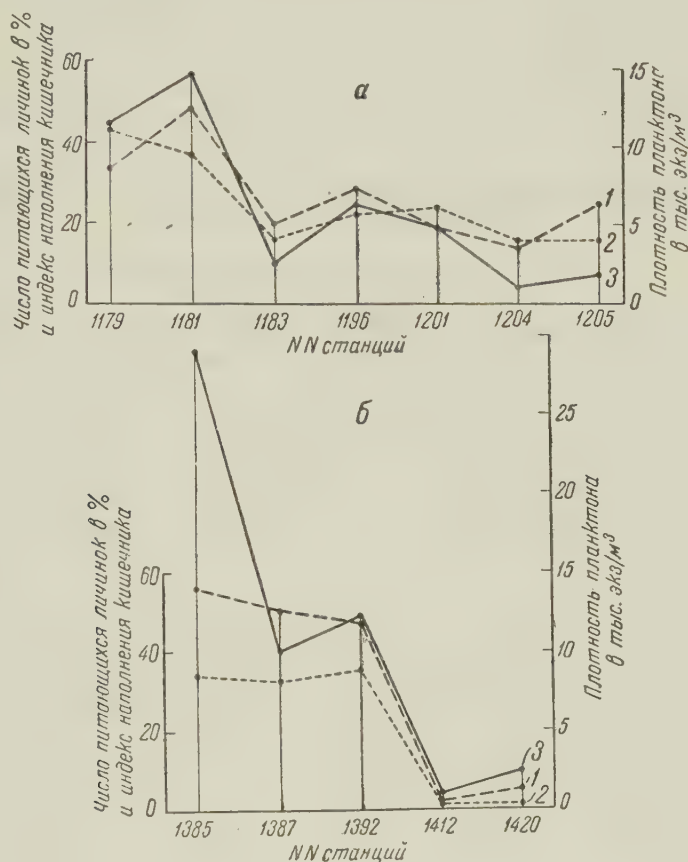


Рис. 3. Интенсивность питания личинок хамсы (4—10 мм) в зависимости от плотности кормовых объектов в июле 1954—1955 гг. в северо-западной части Черного моря. Лов сетью Джеди, газ № 61. а — 7—13 VII 1954 г., б — 21—27 VII 1955 г.

Низкая интенсивность питания молоди хамсы вследствие неблагоприятных кормовых условий в июле — августе 1955 г. в северо-западной части Черного моря явилась причиной замедленного темпа роста и пониженной выживаемости ее в этом году.

Следовательно, северо-западная часть Черного моря летом 1955 г., в противоположность предыдущим годам (1948—1954 гг.), по кормовым условиям не являлась районом массового выкорма личинок и молоди хамсы, в то время как в районе Крыма и в восточной части Черного моря кормовые условия в 1955 г. в период массового выклева личинок и нагула молоди были значительно лучше, чем в северо-западной части; на это указывают более высокие показатели интенсивности потребления пищи личинками и молодь (табл. 1), а также их распределение в указанных районах.

Проведенный учет молоди хамсы в августе 1955 г. показал, что она распределялась по всей акватории Черного моря. Однако в восточной части моря молоди наблюдалось значительно больше, чем в западной. Средний улов молоди хамсы за 30-минутное траление мальковым пелагическим тралом по всей восточной части Черного моря в 1954 и в 1955 гг. выражался

близкой величиной: в 1954 г. 1600, а в 1955 г. 1425 сеголеток на одно тра-  
ление.

Таким образом, наши наблюдения позволяют сделать следующий вывод. В годы с неблагоприятными гидрометеорологическими условиями развитие кормового зоопланктона запаздывает и приходится на август. В эти годы происходит несовпадение максимума развития кормового зоопланктона с массовым выклевом личинок, в результате чего наблюдается большая их гибель. Примером таких лет являются 1949, 1952, 1955 гг., когда несмотря на значительную численность нерестового стада и большое количество выметанной икры, урожайность молоди оказалась низкой.

Азовско-черноморский научно-исследовательский  
институт морского рыбного хозяйства и океанографии

Поступило  
19 VII 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. М. Павловская, Тр. АЗЧЕРНИРО, в. 16 (1955).

А. В. МОНАКОВ

**ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ MESOCYCLOPS LEUCKARTI CLAUS.  
(COPEPODA, CYCLOPOIDA)**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 7 II 1958)

*Mesocyclops leuckarti* — широко распространенный вид, населяющий самые разнообразные водоемы. В Рыбинском водохранилище, как и во многих других водоемах средней полосы, он является одним из основных компонентов пелагического планктона. *Mesocyclops leuckarti* посвящено немало исследований, особенно в зарубежной литературе; из работ по экологии этого вида наиболее интересны статьи (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>, <sup>7</sup>). Однако работ, содержащих экспериментальные данные по развитию и жизненному циклу *M. leuckarti*, нам неизвестно. Поэтому мы считаем целесообразным опубликовать результаты исследования биологии этого вида, проводившегося нами в течение лета 1957 г.

Методика разведения рачков в экспериментальных условиях была такой же, какую мы применяли при исследованиях *Acanthocyclops viridis* (<sup>1</sup>).

Опыты по выяснению продолжительности метаморфоза и плодовитости проводились при температурах 20 и 27°, которые поддерживались при помощи термостатов. Суточные колебания температуры не превышали 2°. Учитывая опыт наших предыдущих работ с другими видами Cyclopoida, особое внимание мы уделяли вопросу обеспеченности подопытных животных пищей. В опыте мы использовали две генерации *M. leuckarti*, выросшие в лаборатории.

Нижеприводимый материал получен на основании данных по развитию 100 экземпляров циклопов.

Вylупившиеся из яйца науплии проходят в своем развитии шесть стадий. Каждой новой стадии предшествует линька.

Отход науплиев, выдерживаемых при температуре 20°, в обеих генерациях составлял 21—23%. При температуре 27° отход сильно возрос у науплиусов 2-й генерации (до 40%), у 1-й же генерации оставался таким же.

Следует отметить, что науплиусы этого вида, населяющего пелагиаль водохранилища, более требовательны к условиям содержания в лаборатории, чем науплиусы таких литорально-бентических форм, как *Acanthocyclops viridis*. Наибольшая смертность наблюдалась у науплиев первой — третьей стадии. Все науплиусы, достигшие копеподитной стадии, нормально развивались и созревали, т. е. отход практически прекращался.

Общая продолжительность науплиального периода при температуре 20° составляла 6—8 дней, при 27° 3—5 дней. Основное время занимает копеподитный период, с завершением которого циклоп достигает половозрелости.

Весь метаморфоз с момента вылупления науплиуса до половозрелой стадии протекает при температуре 20° в среднем 18 дней (от 14 до 26 дней) у 1-й генерации и 17 дней (от 14 до 20 дней) у 2-й. Как видно из приведенных данных, не наблюдается существенной разницы в средней продолжительности метаморфоза обеих генераций. Иную картину мы видим у циклопов, воспитываемых при температуре 27°. Если 1-я генерация рачков созревает при этой температуре в среднем через 16 дней (12—20 дней), то 2-я генерация



завершает свой метаморфоз в среднем в 10 дней (7—13 дней) — более чем в полтора раза быстрее.

Кокер <sup>(6)</sup>, проводивший опыты с другими видами копепод, приходит к выводу, что скорость развития не зависит от наследственности, а является функцией обеспеченности пищей и температуры. В наших опытах обе генерации получали одинаковое количество пищи и выдерживались при одной и той же температуре.

Разница в сроках наступления половой зрелости у двух генераций при 27° может объясняться тем, что науплиусы 1-й генерации, попадая в непривычные для них условия, сначала не реагируют обычным образом на повышение температуры. Реакция на повышенную температуру, не характерную для водохранилища в целом, создается у науплиусов 2-й генерации, которые заметно ускоряют свой метаморфоз. Происходит своего рода адаптация животных. Возможно, что имеет значение также влияние температуры еще в период образования яйцевых мешков (мы получали 1-ю генерацию от зрелых самок, взятых из водоема, 2-ю — от самок, выращенных в условиях эксперимента).

Во всех опытах самцы созревают обычно на один-два дня раньше самок. Исключение составляет опыт со 2-й генерацией при температуре 27° когда самцы созрели двумя днями позже самок.

Опыты по выяснению плодовитости *M. leuckarti* показали заметную зависимость последней от температуры. При 20° самки, достигшие половой зрелости в условиях опыта, жили в среднем 43 дня, причем отклонения от средней были незначительными (от 35 до 49 дней). За этот период каждая самка дала в среднем по 6 полноценных пометов (от 4 до 8). (В отдельных случаях у самок образовывались резорбирующиеся яйцевые мешки, которые нами не учитывались.) Подсчет яиц в яйцевых мешках нами непосредственно не производился, а учитывалось количество вылупившихся науплиев. В опытах с *Acanthocyclops viridis* Мецлер <sup>(8)</sup> отмечал снижение числа науплиусов в последующих поколениях. В наших опытах количество науплиусов в разных поколениях почти не изменялось и колебалось от 20 до 25. По литературным данным <sup>(2)</sup>, число яиц в яйцевых мешках *M. leuckarti* сильно варьирует — от 4 до 30 в каждом. Количество яиц в яйцевых мешках *M. leuckarti* в Рыбинском водохранилище, по предварительным подсчетам, колеблется от 20 до 40 штук. Как видно, плодовитость в опытах немногим в общем отличается от плодовитости в естественных условиях.

Таким образом, потенциальная плодовитость одной самки при 20° составляет в среднем 120—150 науплиев. Развитие яиц в яйцевых мешках при этой температуре продолжается два дня. С момента вылупления до образования новой пары яйцевых мешков обычно проходит два-четыре дня.

При 27° продолжительность жизни самок была несколько меньше — в среднем 36 дней (29—39 дней). За этот период каждая самка продуцировала в среднем восемь пар яйцевых мешков (от 6 до 11). Число вылупившихся из одной пары яйцевых мешков науплиев в общем оставалось таким же, как и при 20°. Потенциальная плодовитость одной самки при 27° составляет 160—200 науплиев.

Время созревания яиц в яйцевых мешках при 27° уменьшается незначительно (1—2 дня), но зато почти вдвое сокращается период между вылуплением и образованием новой пары яйцевых мешков, которое происходит на следующий день или через день. Таким образом, общая продолжительность жизни *Mesocyclops leuckarti* с момента вылупления из яйца при 20° составляет у обеих генераций 60—61 день; при 27° — 46 дней у 2-й генерации и 52 дня у 1-й.

Во всех опытах наблюдалось явление обратной корреляции между размерами воспитываемых животных и температурой. При более низкой температуре вырастало более крупное поколение и наоборот. Такое явление широко распространено в природе. Для пресноводных циклопов, в частности

для *Acanthocyclops viridis*, оно впервые было отмечено Кокером <sup>(5)</sup> и подтвердилось нашими опытами <sup>(1)</sup>.

В опытах с *Mesocyclops leuckarti* при 20° средний размер самок 1-й генерации был 0,90 мм, самцов 0,70 мм. Эти размеры в общем соответствуют размерам циклопов, взятых из водоема; средняя длина их в среднем составляет от 0,70 до 0,95 мм. При 27° размер самок снизился в среднем до 0,86 мм, самцов — до 0,68 мм. Размеры циклопов 2-й генерации были больше размеров животных 1-й генерации и при 20° (средний размер 1-й генерации 0,80 мм, 2-й 0,86 мм), и при 27° (соответственно 0,77 и 0,83 мм). Это еще раз подчеркивает, что условия опыта были близкими к естественным.

К сожалению, нам не удалось провести опытов с более низкими температурами (10 и 2—3°), но по аналогии с другими видами копепод можно предполагать, что с понижением температуры метаморфоз будет затягиваться, а размеры циклопов увеличиваться. Трудно сказать, какую температуру следует считать оптимальной для развития копепод в условиях эксперимента, так как такие важные показатели, как темп роста и размеры воспитываемых животных, с понижением температуры изменяются в разном направлении. Возможно, что наибольшее значение должен иметь такой показатель, как выживаемость.

Институт биологии водохранилищ  
Академии наук СССР

Поступило  
6 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Монаков, ДАН, 119, № 3 (1958). <sup>2</sup> В. М. Рылов, Фауна СССР, Ракообразные, 3, в. 3, 1948. <sup>3</sup> С. Н. Уломский, ДАН, 90, № 2 (1953). <sup>4</sup> С. Н. Уломский, Изв. ВНИОРХ 39 (1957). <sup>5</sup> R. E. Coker, Intern. Rev. d. ges. Hydrobiol. u. Hydrogr., 29 (1943). <sup>6</sup> R. E. Coker, Science, new ser., 79, № 2049 (1934). <sup>7</sup> G. Fryer, W. J. P. Smyly, Ann. and Mag. Nat. Hist., ser. 12, 7, № 73 (1954). <sup>8</sup> S. Metzger, Zool. Jahrb., 67, H. 1 (1957).

Т. Л. ПОДДУБНАЯ

## НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО РАЗМНОЖЕНИЮ ТУБИФИЦИД

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 7 II 1958)

Тубифициды являются одной из основных групп донных организмов внутренних водоемов и играют здесь немаловажную роль.

Большинство работ по тубифицидам носят систематический и морфологический характер. Исследований по их биологии чрезвычайно мало. Поэтому мы полагаем, что представят интерес некоторые материалы по их размножению. Нами были проведены наблюдения над *Tubifex albicola* Mich., *Limnodrilus hoffmeisteri* Clap. и *L. newaensis* Mich., которые в Рыбинском водохранилище являются массовыми формами.

Как известно, тубифициды размножаются только половым путем. Оплодотворение связано с процессом копуляции, во время которого из секретов железистых клеток полового пояса образуются коконы. Эластичная овальная капсула, по мере продвижения к головному концу, принимает в себя сначала яйца из яйцевода, а затем сперму из семязприемников. Оплодотворение яиц и дальнейшее их развитие происходят в коконе.

Сроки размножения тубифицид плохо выяснены. Стефенсон<sup>(5)</sup> пишет, что по данным Дитлевсена, зрелые особи большинства видов тубифицид встречаются в водоеме с февраля до ноября, а откладка коконов происходит с июня по октябрь. По данным же Мейера, зрелые особи иногда встречаются круглый год, а первые коконы откладываются тубифицидами в начале ноября. По Вейдовскому<sup>(4)</sup>, размножение у *T. tubifex* происходит в летние месяцы (июнь, июль, август). Коротун<sup>(2)</sup> также подтверждает, что этот вид размножается летом, при температуре не ниже 12°.

По нашим наблюдениям, на постоянной станции против с. Коприно в Волжском плесе Рыбинского водохранилища половозрелые особи тубифицид без поясков встречаются круглый год. Размножение, т. е. образование коконов, у *L. newaensis* начинается в последних числах мая и продолжается до середины августа. Температура воды в это время колеблется между 15 и 22°. Коконы *L. hoffmeisteri*, *L. claparedeanus*, *T. albicola* встречаются в водоеме в июне — августе. Максимум численности молодежи вышеуказанных видов приходится на эти месяцы. В более поздние (осенние) месяцы коконы перечисленных видов не встречаются, несмотря на то, что температурные условия остаются благоприятными.

В аквариальных условиях была прослежена откладка коконов половозрелыми особями, скорость эмбрионального развития и длительность пребывания молодежи в коконах. Для опытов брались половозрелые особи *T. albicola* без поясков и рассаживались в чашки Коха по 10 — 12 штук в один сосуд. Субстратом для червей служили ил и элодея. Черви, живущие на илу, подкармливались сухой элодеей и дрожжами, а воспитываемые на элодее — только дрожжами.

Особи *T. albicola*, посаженные в чашки с субстратом из ила, при средней температуре 19° (колебания от 17 до 21°) на 10—14 день стали откладывать коконы. Коконы откладывались в течение 4—5 дней. Всего от сорока червей, рассаженных в пяти сосудах, было получено 49 коконов. Таким образом, получается, что в среднем одна пара червей откладывает 2—3 кокона. После



откладки коконов часть червей (30%) погибла. Это были в основном крупные (около 100 мм длиной), вероятно, старые особи. Остальные черви, размером от 30 до 50 мм, продолжали жить, но коконов больше не откладывали. В коконах было от 7 до 10 яиц. Особи *T. albicola*, воспитываемые на субстрате из элодеи, стали откладывать коконы при 19° только на 16—18 день. Всего от 16 червей, посаженных в двух чашках, было получено 16 коконов. Коконы откладывались в течение недели, все они содержали небольшое число яиц (от 1 до 4). Некоторые коконы имели уродливую форму, и в дальнейшем яйца в них погибли. Таким образом, воспитание тубифицид на разных субстратах позволяет обнаружить их чувствительность к характеру субстрата, а именно — предпочтение ила элодее.

У *T. albicola* в ряде случаев наблюдалось явление самооплодотворения. По литературным данным<sup>(5)</sup>, самооплодотворение отмечено у *T. tubifex*, *T. udekemianus*, *L. hoffmeisteri*. В наших опытах изолированные особи *T. albicola* через две недели при температуре 19° откладывали коконы. Из яиц впоследствии было получено нормальное потомство.

Коконы *T. albicola* по своей форме похожи на коконы других тубифицид. Это прозрачные, округленные образования лимонovidной формы. Концы коконов оттянуты в виде трубочек, как бы закрытых «пробочками». Длина коконов 2—3 мм, а ширина 1—1,5 мм. Сразу же после откладки они помещались в отдельные сосуды с водой и инкубировались при разной температуре: 5, 14—15; 19°. Оказалось, что при 5° яйца на протяжении 30 дней инкубации не развивались; при 14—15° происходило нормальное развитие яиц, и через 13—15 дней эмбрионы, находящиеся в коконах, приобретали вид взрослого червя; при температуре 19° развитие яиц происходило несколько быстрее — за 10—12 дней. Нормальное развитие наблюдается обычно только у 50—60% находящихся в коконе яиц. Остальные, пройдя стадию дробления, погибают. Оболочки их разрываются, и содержащееся яйцо попадает в полость кокона, представляя собой белковую пищу для развивающихся червей. По-видимому, в коконах всегда имеются яйца, идущие на питание эмбрионов, на что указывал еще Штольте<sup>(6)</sup>. После того как зародыши становятся внешне похожими на взрослых червей, они не выходят из кокона, а продолжают оставаться там еще некоторое время. По-видимому, они питаются белковой массой, содержащейся в коконе. Это характерно и для других представителей олигохет: для энхитреид<sup>(1)</sup> и дождевых червей<sup>(3)</sup>. Продолжительность пребывания оформленной молодежи в коконах, так же как и длительность эмбрионального развития, зависят от температуры. При 14—15° время пребывания молодежи в коконах колеблется от 15 до 20 дней, при 19° — от 6 до 10 дней. Всего от откладки кокона до полного выхода червей из кокона при 14—15° требуется 28—35 дней, а при 19° 16—22 дня.

Выход молодежи у *T. albicola* происходит через одну или одновременно через две концевых трубочки кокона. Черви не сразу покидают кокон: сначала высовывается передняя часть, которая долго вибрирует, и лишь через некоторое время (30—40 мин.) наступает полный выход. Через 5—6 час. все черви покидают кокон. Размер молодежи, только что вышедшей из кокона, 7—8 мм.

Аналогичные опыты с *L. hoffmeisteri* показали, что этот вид хуже размножается в аквариальных условиях. От 18 червей было получено всего 5 коконов. Длительность эмбрионального развития *L. hoffmeisteri* такая же, как и у *T. albicola*. Коконы по своей форме не отличаются от коконов других тубифицид. Только оболочка их несколько плотнее и имеет желтоватую окраску. Иловые частицы налипают на поверхность кокона, и он также кажется на первый взгляд непрозрачным.

Третий из рассмотренных нами видов тубифицид — *L. newaensis* в аквариальных условиях коконы не откладывал. Его коконы мы собирали в водоеме, а за развитием яиц наблюдения проводили в лабораторных условиях. Коконы данного вида значительно крупнее, чем коконы вышеописанных

тубифицид: длина коконов 5—6 мм, а ширина 3—4 мм. Они совершенно прозрачны, и большая часть их содержит много яиц (20—25). Минимальное число яиц в коконе 4. Для того чтобы проследить, сколько времени понадобится на развитие эмбриона, мы подбирали коконы, в которых яйца были на самой ранней стадии развития (вероятно, на 2—3 день после откладки коконов). Коконы помещались в чашки Петри с водой и тонкой подстилкой из ила и инкубировались при разных температурах. Вода в чашках менялась через 2—3 дня. Наблюдения показали, что скорость развития яиц при разной температуре различна (табл. 1).

Таблица 1

Продолжительность эмбрионального развития *L. newaensis* в днях

	15°	20—22°	25—27°
Длительность развития эмбриона* в днях	не менее 20	12—14	8—10
Длительность пребывания молоди в коконах в днях	10—12	8	3—4
Общая продолжительность развития от яйца до выхода молоди из кокона в днях	30—32	20—22	11—14
Отход яиц в %	35	20	65

\* Подразумевается длительность развития до образования оформленного червя. Эти данные надо считать уменьшенными на несколько дней, ибо, как указано выше, мы не имели только что отложенных коконов, а собирали их в природе.

При повышении температуры наблюдалось сокращение срока эмбрионального развития и времени пребывания червей в коконах. При повышении температуры до 25—27° срок эмбрионального развития сокращался до 8 дней, но при этом наблюдалось значительное возрастание отхода яиц (до 65%). По-видимому, температура 22° является наиболее благоприятной. Вышедшие из коконов молодые черви были длиной 10—12 мм.

Молодь *T. albicola* и *L. newaensis* помещалась в чашки Коха с илом. Черви подкармливались дрожжами и сухой элодеей. Развитие особей с момента выхода из кокона до наступления полового созревания при температуре 18—20° происходило в течение 4 мес. За это время у червей полностью развился половой аппарат, но они не размножались. Подопытные черви были мельче (30—35 мм), чем черви, живущие в естественных условиях (70—100 мм). Молодь *L. newaensis* после 4-месячного воспитания еще не созрела. Наблюдения за биологией воспитываемой молоди продолжались.

Институт биологии водохранилищ  
Академии наук СССР

Поступило  
6 II 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Константинова, Тр. Саратовск. отд. Каспийск. фил. ВНИРО, 3 (1954).
- <sup>2</sup> М. М. Коротун, Сборн. научн. работ Укр. научн.-иссл. станц. рыбководства, 1956.
- <sup>3</sup> П. Г. Светлов, Тр. Зоол. лаб. АН СССР, сер. II, № 13 (1928).
- <sup>4</sup> F. Vejdovsky, System und Morphologie der Oligochaeten, Prag, 1884.
- <sup>5</sup> J. Stephenson, Oligochaeta, Oxford, 1930.
- <sup>6</sup> H. A. Stolte, H. G. Bronn's Klassen und Ordnungen der Tier-Reichs, 4, Abt. 3, 3, 1940.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Б. И. БЕРШТЕЙН, М. К. ФОМЮК и А. С. ОКАНЕНКО

**ВЛИЯНИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ ТИПА ГОТИКИ НА СОДЕРЖАНИЕ  
АМИНОКИСЛОТ В КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 XII 1957)

Самым характерным процессом, сопровождающим вырождение картофеля, является расстройство азотного метаболизма.

В работах ряда исследователей (<sup>1,2</sup>) было показано, что при вырождении картофеля под влиянием поражения готикой в клубнях содержится в два раза больше небелкового азота, в частности аминного, чем у здоровых. По содержанию белкового азота существенных различий не отмечено. В табл. 1 приведены данные по содержанию различных форм азота у различных сортов картофеля в клубнях здоровых и выродившихся под влиянием поражения готикой растений. Приведенные данные показывают, что независимо от происхождения готичного вырождения — возникшего или в естественных условиях на разных формах питания или при искусственном заражении различными методами — у разных сортов картофеля возникают аналогичные нарушения азотного метаболизма.

Как видно из приведенной таблицы, при поражении картофеля готикой значительно увеличивается содержание аминного азота в клубнях.

Для представления о том, какие изменения происходят в аминокислотном составе при этой форме вырождения, методом двухмерной распределительной хроматографии на бумаге был изучен состав свободных аминокислот здоровых и вырожденных клубней сорта Малышек. Кроме того, было проведено определение аминокислотного состава гидролизатов их белков.

Основная масса белков и свободных аминокислот сосредоточена в соке клубней картофеля (<sup>3,4,5</sup>). Мы не обнаружили различий в содержании свободных аминокислот в соке, выжатом из клубней картофеля, извлеченных 70° этиловым спиртом, но хроматограммы аминокислот сока оказались более рельефными. Поэтому мы проводили определение содержания свободных аминокислот и белков в соке клубней картофеля.

**Методика.** Четвертушки клубней картофеля резали на небольшие кусочки, заворачивали в полотно и при помощи ручного пресса отжимали сок, который затем выливали в центрифужную пробирку. Последнюю помещали в кипящую воду на 2—3 мин. для осаждения белков. Осадок центрифугировали 5 мин. при 1500 об/мин и сливали прозрачный раствор в сухую пробирку для определения свободных аминокислот и амидов.

Предварительно определяли содержание аминного азота нингидринным методом (<sup>6</sup>). Для получения хорошей двухмерной хроматограммы наносили такое количество раствора, который содержит 20—30 мкг аминного азота (0,02—0,04 мл сока).

Осадок белка в центрифужных пробирках дважды промывали слабым раствором уксусной кислоты и 3 раза 95° этанолом. Промытый белок в центрифужной пробирке сушили в эксикаторе над серной кислотой.

Полученный сухой препарат белка подвергали гидролизу. Для этого 50 мг белка всыпали в стеклянную ампулу, емкостью 10 мл, прибавляли 10 мл HCl (1 : 1) и запаивали. Ампулу помещали в кипящую водяную баню на 20—24 часа для гидролиза. После гидролиза ампулу вскрывали и содер-



жимое вливали в фарфоровую чашку, смывая туда и остаток раствора безаммиачной водой. Удаляли HCl многократным выпариванием. После этого раствор фильтровали в мерную колбу на 25 мл, промывая чашку и фильтр безаммиачной водой. Определяли содержание аминного азота. Раствор

Таблица 1

Азотсодержащие вещества в клубнях картофеля здоровых и пораженных готикой растений (в процентах к сырому весу)

Сорт	Происхождение материала	Характеристика растений, от которых взяты клубни	Крахмал	Общий азот	В том числе		Азот аминный
					белковый	небелковый	
Парна-сия	Отобран на поле Неме- цаевской опытной стан- ции	Здоровые Готичные	18,2 16,1	0,33 0,48	0,19 0,20	0,14 0,28	0,066 0,116
Червоно- спирто- вый	Отобран на поле экспе- римент. базы «Феофа- ния» на оптимальном фоне питания	Здоровые Готичные	20,2 16,4	0,36 0,41	0,25 0,18	0,11 0,23	0,041 0,079
То же	Отобран там же на уве- личенной дозе калия	Здоровые Готичные	19,3 16,1	0,38 0,47	0,26 0,19	0,12 0,28	0,041 0,091
То же	Выращен в изолирован- ных условиях из рост- ков одного здорового клубня	Контроль — не зараженные Зараженные соком готичного растения	20,4 17,7	0,28 0,48	0,19 0,17	0,09 0,31	0,057 0,125
То же	То же	Контроль — не зараженные Зараженные готикой при помощи тли	17,8 12,4	0,29 0,46	0,18 0,12	0,11 0,34	0,045 0,121
Малышек	То же	Контроль — не зараженные Зараженные соком готичного растения	— —	0,32 0,46	0,17 0,18	0,15 0,28	0,063 0,124

Примечание. Процент крахмала приведен как один из характерных признаков поражения картофеля готикой. Аминный азот определяли нингидринным методом (6).

аминокислот количественно переносили в фарфоровую чашку и выпаривали в водяной бане досуха. Остаток растворяли в таком количестве воды, чтобы в 1 мл раствора был 1 мг аминного азота. Раствор фильтровали в небольшие пробирки через беззольный фильтр диаметром 6 см.

В качестве растворителей для двухмерной хроматограммы нами были использованы смеси: I растворитель — *Н*-бутанол : вода : уксусная кислота (5 : 2 : 1); II растворитель — фенол : ацетон : вода : уксусная кислота (7 : 2 : 2 : 1) (Х. Н. Починок).

Так как чувствительность реакции аминокислот с нингидрином на бумаге различна, мы сравнивали между собой содержание только одних и тех же аминокислот. Количественную оценку содержания аминокислот в зависимости от интенсивности окраски и величины пятна проводили по баллам от 1 до 6: следы аминокислот обозначали 1, а максимальной величины пятно 6.

Результаты. Было проведено дважды определение содержания свободных аминокислот в соке здоровых и пораженных готикой клубней картофеля.

В первом опыте на двухмерную хроматограмму было нанесено одинаковое количество сока клубней картофеля (по 0,02 мл), несмотря на то, что в соке вырожденных клубней в два раза больше аминного азота, чем у здоровых. 24 X 1956 г. опыт был повторен, но на двухмерную хроматограмму было нанесено одинаковое количество по аминному азоту, но различное количе-

тство миллиметров сока здоровых и вырожденных клубней. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2.

Содержание свободных аминокислот и амидов в соке больных и здоровых клубней сорта Малышек (в баллах)

Аминокислоты и амиды	8 октября		24 октября	
	вырожд. (0,02 мл сока, 20 $\mu$ г ам. N)	здор. (0,02 мл сока, 10 $\mu$ г ам. N)	вырожд. (0,02 мл сока, 18,5 $\mu$ г ам. N)	здор. (0,031 мл сока, 18,5 $\mu$ г ам. N)
1. Цистин	2	3	2	4
2. Аспарагин. кисл.	3	4	4	6
3. Серин	4	2	3	3
4. Аспарагин	6	3	6	3
5. Глютамин. кисл.	4	5	3	6
6. Глютамин	6	2	6	4
7. Треонин	3	2	2	2
8. $\alpha$ -аланин	1	—	2	3
9. Гистидин	2	1	3	3
10. Аргинин	3	2	2	4
11. $\alpha$ -аминомасл. кисл.	2	—	2	—
12. $\gamma$ -аминомасл. кисл.	3	—	2	3
13. Пролин	1	—	1	1
14. Метионин-валин-триптофан	5	1	3	4
15. Лейцины	4	2	3	4
16. Тирозин	3	—	—	—
17. Фенилаланин	2	1	2	2

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что при нанесении на хроматограмму одинакового количества сока (по 0,02 мл) у вырожденных клубней обнаружено 17 аминокислот, в том числе два амида, а у здоровых 12.

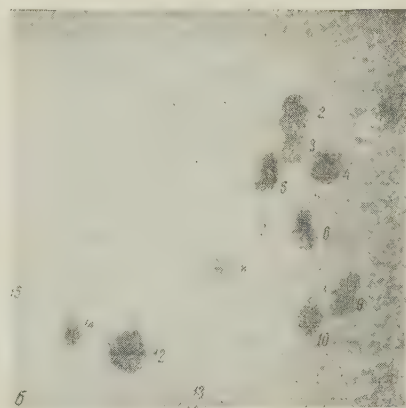
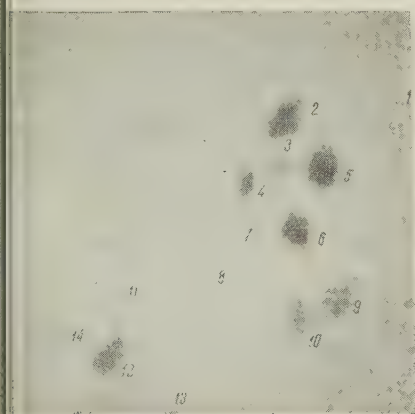


рис. 1. Содержание свободных аминокислот и амидов 24 X в соке больных (а) и здоровых (б) клубней картофеля сорта Малышек. Цифровые обозначения аминокислот и амидов приведены в табл. 2

у вырожденных клубней в 2—3 раза больше аспарагина, глютамина, группы аминокислот метионин + валин + триптофан и группы лейцинов, но меньше цистина, глютаминовой и аспарагиновой кислот, чем у здоровых. последних при данной концентрации не было обнаружено:  $\alpha$ -аланина, и  $\gamma$ -аминомасляной кислот, пролина и тирозина.

При нанесении на хроматограмму одинакового количества (по 18,5  $\mu$ г) минерального азота (но различного количества сока) мы не наблюдали таких больших различий в содержании свободных аминокислот, но для сока продвигшихся клубней характерным остается высокое содержание аспара-

гина и глутамина и присутствие  $\alpha$ -аминомасляной кислоты и пониженное содержание цистина, глутаминовой и аспарагиновой кислот.

В белках зараженных и здоровых клубней обнаружено одинаковое количество аминного азота (10,04 и 10,07 мг азота на 100 мг белка, соответственно).

После хроматографического разделения гидролизата белков на двухмерной хроматограмме было обнаружено в белках здоровых и выродившихся клубней по 15 аминокислот.

Количественных различий в содержании отдельных аминокислот по интенсивности окраски и величине пятна не наблюдалось.

В белке обнаружены следующие аминокислоты: цистин, глутаминовая кислота, аспарагиновая кислота, серин, глицин, треонин,  $\alpha$ -аланин, пролин, гистидин, аргинин, лизин, метионин, валин, фенилаланин и лейцины.

В связи с полученными результатами представляют интерес данные Мульдер и Бакема (<sup>5</sup>) при изучении влияния минерального питания на количественный и качественный состав аминокислот в клубнях картофеля. Авторы наблюдали, что при различном минеральном питании происходят существенные изменения в составе свободных аминокислот и амидов, но не изменяется аминокислотный состав белков. Отмечено, что при избыточном количестве азотного питания значительно увеличивается (в 2—3 раза) содержание глутамина и аспарагина, а при избыточном количестве калия и фосфора содержание этих амидов значительно уменьшается.

Сопоставляя данные вышеуказанных авторов с нашими данными, можно видеть, что избыточное азотистое питание изменяет азотный метаболизм в том же направлении, что и при заболевании картофеля готикой, а избыток калия и фосфора — в обратном. Представляют интерес данные ряда исследователей готики (<sup>7-9</sup>), показавших, что избыточное азотное питание предрасполагает к поражению готикой, а калийное и фосфорное повышают устойчивость растений к этой болезни.

Наши данные по содержанию свободных аминокислот в некоторой части согласуются с данными Алиссона (<sup>10</sup>) для клубней, пораженных вирусом скручивания листьев, который наблюдал увеличение содержания глутамин и аспарагина и пониженное содержание глутаминовой кислоты у клубней выродившихся растений в сравнении со здоровыми.

Изучение биохимических процессов при южном типе вырождения, произведенное Топехой (<sup>11</sup>), и изучение процессов, развивающихся в клубнях подвергнутых действию высокой температуры (<sup>12</sup>), показало, что и здесь наблюдаются сходные черты нарушения азотистого обмена. Однако у готичных растений это нарушение сопровождается большим накоплением азота аминокислот, чем в других случаях.

Таким образом, при поражении картофеля готикой в соке клубней мы наблюдали изменения в составе свободных аминокислот и амидов (появление  $\alpha$ -аминомасляной кислоты и увеличение глутамин и аспарагина, но уменьшение цистина, глутаминовой и аспарагиновой кислот) и не наблюдали различий в аминокислотном составе белков.

Украинский научно-исследовательский  
институт физиологии растений

Поступило  
30 III 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. В. Рожалин, О. Д. Белова, Агробиология, № 6 (1948). <sup>2</sup> А. С. Окленко, Б. И. Берштейн, Х. Н. Починок, М. С. Гамаюнова, Биохимия плодов и овощей, в. 4 (1957). <sup>3</sup> T. V. Osborne, G. F. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 18, 575 (1896). <sup>4</sup> E. F. Woodward, E. A. Talley, Am. Potato J., 3, № 9, 20 (1953). <sup>5</sup> E. G. Mulder, K. Bakema, Plant and Soil, 7, № 2, 135 (1956). <sup>6</sup> Х. Н. Починок, Б. И. Берштейн, Укр. біохім. журн., 28, 3, 354 (1956). <sup>7</sup> Л. В. Рожалин, О. Д. Белова, Д. И. Филиппов, Агробиология, № 3 (1954). <sup>8</sup> Л. И. Терещенко, Тр. Инст. спирт. промышл., № 4, 131 (1954). <sup>9</sup> М. К. Фоменко, Готика картофеля и обоснование мер борьбы с ней. Автореферат кандидатской диссертации, М., 1955. <sup>10</sup> R. M. Allison, Nature, 171, № 4352, 573 (1953). <sup>11</sup> Е. Ф. Топех, Тр. по прикл. бот., генет. и селек., сер. 3, 14, 159 (1936). <sup>12</sup> Ю. В. Ракитин, П. Шумова, ДАН, 20, № 2—3 (1938).



ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Л. П. БРЕСЛАВЕЦ и З. Ф. МИЛЕШКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ НЕЙТРОНОВ НА СУХИЕ ЗЕРНОВКИ  
ДИПЛОИДНОЙ И ТЕТРАПЛОИДНОЙ ОЗИМОЙ РЖИ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 I 1958)

Известно, что ионизирующие излучения влияют на рост и плодовитость животных и растений. Для последних было показано, что различные виды, разновидности и даже сорта по-разному реагируют на их воздействие. Существуют также данные, указывающие на различную радиочувствительность организмов в зависимости от степени полиплоидии. Такие опыты были проведены на диплоидных и тетраплоидных злаках (<sup>1-7</sup>), на гаплоидных и полиплоидных дрожжах (<sup>8,9</sup>), на зародышах дрозофилы (<sup>10</sup>), на зародышах и куколках *Nabrobrason* (<sup>11,12</sup>). В большинстве случаев была показана меньшая радиочувствительность полиплоидных организмов, в других

Таблица 1

Высота проростков, получивших разные дозы облучения нейтронами (поток  $4,65 \cdot 10^8$ ), в миллиметрах

Длительность облучения, час.	11 XII		12 XII		14 XII		22 XII	
	2n	4n	2n	4n	2n	4n	2n	4n
0,1	87,2±2,4	81,0±2,4	115,7±2,8	115,9±3,0	142,0±3,0	175,0±3,0	151,0±4,6	214,0±4,0
0,5	63,6±1,9	73,3±1,5	91,6±4,0	112,0±2,2	126,0±4,0	173,0±3,0	151,0±4,0	203,0±4,0
1	28,7±1,6	63,7±2,0	36,7±2,0	92,0±2,4	55,4±2,0	153,0±3,0	64,0±2,0	196,0±3,6
2	13,1±0,9	35,2±1,5	13,8±0,8	48,0±2,0	14,7±0,7	81,2±2,0	14,9±0,7	99,5±4,0
3	14,7±0,1	20,0±1,1	14,7±0,9	25,2±1,5	15,2±0,8	36,2±1,8	15,2±0,8	38,7±1,8
6	12,8±0,7	16,1±0,5	13,2±0,7	16,4±0,6	13,2±0,4	16,6±0,7	13,2±0,4	16,6±0,7
9	13,8±0,8	14,0±0,8	14,6±0,4	14,4±0,7	15,1±0,7	14,7±0,6	—	—

исследованиях изменений радиочувствительности не наблюдалось, и наконец в третьих — наблюдалось ее увеличение в связи с более высокой степенью полиплоидии (<sup>8,11</sup>). Но только в опытах Мюнцинга с рожью и в опытах с дрожжами дело шло об аутоплоидных организмах.

В наших опытах мы имели дело с сухими зерновками диплоидной и аутоплоидной ржи того же сорта (московская селекционная рожь), облученными тепловыми нейтронами различных доз. С этой целью зерновки облучались в течение 30 мин., 1, 2, 3, 6 и 9 час. Через несколько дней после облучения, когда материал не вызывал отсчета на счетчике Гейгер — Мюллера, он был посеян в ящики с землей (по 30 зерновок для каждой дозы облучения и для контроля).

Первый опыт был поставлен 22 IX 1956 г., второй 4 XII того же года. Так как данные этих двух опытов вполне совпадают, а для второго опыта они получены при четырех измерениях, то мы приводим данные только второго опыта (табл. 1). Как можно видеть, контрольные тетраплоидные проростки вначале развиваются более медленно, чем контрольные диплоидные, затем сравниваются с ними, а на 18 день сильно их обгоняют. При дей-

ствии первой дозы облучения (30 мин.) проявляется меньшая радиочувствительность тетраплоидных проростков. Еще значительнее это различие

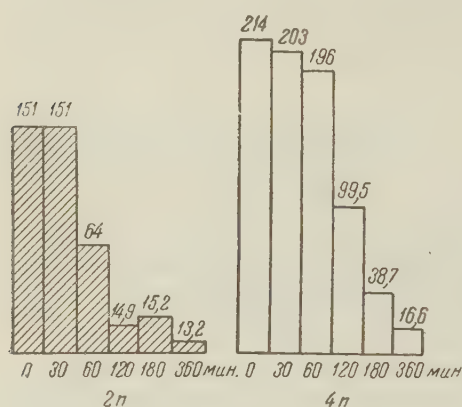


Рис. 1

ми сказалось не только на росте, но и на скорости развития проростков (табл. 2).

Если при сравнительно кратковременном облучении число тетраплоидных проростков в табл. 2 очень немного отличалось от числа диплоидных,

Таблица 2

Число проростков, у которых первые листочки появились на шестой день после посева

Длительность облучения, час.	2n	4n
0	30	30
0,5	22	26
1	6	17
2	—	7
3	—	—

то при более высокой дозе облучения (1 час) число тетраплоидных проростков почти втрое превосходило последние. При 2-часовом облучении ни один диплоидный проросток не дал листочков, тогда как у тетраплоидов таковых оказалось семь. Данные наших опытов позволяют заключить, что тетраплоидные зерновки оказались более стойкими к вредному действию облучения.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
28 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Fröjter, O. Gelin, A. Gustafsson, Bot. Not., 2, 199 (1941). <sup>2</sup> A. Müntzing, Kgl. Fysiol. Sällsk. Lund Förhandl., 11, № 6, 1 (1941). <sup>3</sup> A. Marschak, M. Bradley, Proc. Nat. Acad. Sci., 30, 231 (1944). <sup>4</sup> L. Smith, J. Agr. Res., 72, 137 (1946). <sup>5</sup> J. W. MacKey, Hereditas, 37, 421 (1954). <sup>6</sup> K. Mikaelson, K. Aasvreit, Hereditas, 43, № 2, 371 (1957). <sup>7</sup> R. Latarget, B. Ephrussi, C. R., 229, 306 (1949). <sup>8</sup> Tobias, Symposium of Radiobiology, N. Y., 1952. <sup>9</sup> Lamy, H. Muller, Proc. 7 Int. Congr. Genet. Supp., 1939, p. 180. <sup>10</sup> A. M. Clark, Am. Nat., 41, № 857, 111 (1957). <sup>11</sup> A. M. Clark, Kelly, Cancer Res., 10, 348 (1950). <sup>12</sup> A. M. Clark, C. J. Mitchell, Biol. Bull., 103, 170 (1952).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. М. ГРИНЕВА

**ВЛИЯНИЕ 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛА НА ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ  
КОРНЯМИ КУКУРУЗЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 I 1958)

Поглощение воды является одной из важнейших функций корневой системы растений. Однако исследование этого процесса ограничивалось в основном изучением поглощения воды осмотическим путем. Вопрос о неосмотическом поглощении воды, зависящем от всей метаболической деятельности организма, изучен мало.

Впервые Рейндерс <sup>(1)</sup> обратила внимание на связь дыхания с поглощением воды в запасающих тканях картофеля. В дальнейшем исследованию неосмотического поглощения воды были посвящены работы в основном на отрезанных корнях и клубнях картофеля. Бюген <sup>(2)</sup>, исследуя поглощение воды плазмолитическим путем, пришел к выводу, что клетка функционирует как осмотическая система и как живой организм, и может с помощью обмена веществ регулировать проведение воды.

Метаболическая сущность процесса поглощения воды позволяет использовать различные вещества для ингибирования того или иного процесса в общем ходе обмена веществ.

Таким веществом является, например, 2,4-динитрофенол (ДНФ), способный подавить биосинтез без угнетения тканевого дыхания (и даже при его усилении), разорвав связь между дыханием и окислительным фосфорилированием, т. е. сопряженной с дыханием ассимиляцией неорганического фосфора, за счет которой осуществляется ресинтез АТФ <sup>(3, 4)</sup>. ДНФ побуждает нарушение клеточного метаболизма, разрывая богатые энергией связи фосфора, т. е. стимулирует энзиматический гидролиз АТФ <sup>(5)</sup>. Действие ДНФ может сказываться как на реальном уменьшении синтеза АТФ, так и на увеличении нарушения нормального образования АТФ и промежуточных продуктов фосфорилирования <sup>(6)</sup>.

ДНФ использовался для торможения реакций окислительного фосфорилирования на животных и растительных тканях <sup>(5, 6)</sup>. Фаркаш и Кираль <sup>(7)</sup> выполнили оригинальные работы по изучению хода обмена веществ в здоровых и зараженных ржавчиной растениях с помощью ДНФ. Авторы пришли к выводу о некоторой идентичности действия ДНФ и грибного заболевания на обмен веществ у пшениц.

ДНФ может влиять также на структуру клетки и на проницаемость протоплазмы, что связано с изменением концентрации АТФ. Кроме того, было обнаружено стимулирование дыхания при действии ДНФ, которое может быть различным в зависимости от возраста ткани и концентрации ингибитора <sup>(5, 8-10)</sup>.

Вилленбрик <sup>(11)</sup> использовал ДНФ для блокирования передвижения флюоресцеина в ситовидных трубках. Задержка передвижения флюоресцеина вызвана была торможением процесса фосфорилирования.

В настоящем исследовании мы предприняли попытку изучения роли окислительного фосфорилирования в процессе поглощения воды не в отдельных



органах и тканях, а на целом растении кукурузы. Для этой цели использовалось ингибирующее действие динитрофенола.

Для опыта брались 7—8-дневные, с 2—3 листочками растения кукурузы сорта Раннеспелая, выращенные на половинной смеси Кнопа. Молодые растения, почти не имеющие механической ткани, были наиболее пригодны для данного опыта.

Корневая система опытных растений погружалась в раствор ДНФ ( $10^{-4}$  М) на разное время. Контрольные растения соответственно помещались в дистиллированную воду. Вода и опытный раствор предварительно аэрировались продуванием в течение 15 мин.

Таблица 1

Влияние 2,4-динитрофенола на интенсивность поглощения воды корнями кукурузы

Вариант опыта	Интенсивность поглощения воды		Интенсивность поглощения $O_2$ корнями	
	мл/см <sup>2</sup> ·час	%	мл/г·час	%
ДНФ инфильтр. в корни	0,029	61,7	51,09	18,1
Вода инфильтр. в корни	0,047	100	282,2	100
Корни в ДНФ 5 час. без инфильтр.	0,078	82,1	276,6	77,9
Корни в воде 5 час. без инфильтр.	0,095	100	355,0	100

Объем корневой системы и поглощение воды определялись в объемомерах Сабина — Колосова (12). Интенсивность поглощения воды определялась

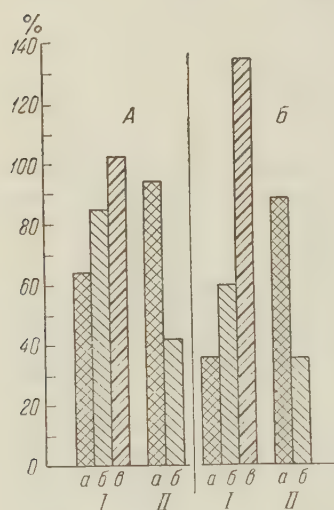


Рис. 1. Влияние 2,4-динитрофенола на интенсивность поглощения воды (а) и дыхания корней (б) и листьев (в) кукурузы. Корни кукурузы помещались в раствор ДНФ: АI — на 16 час., АII — на 12 час., затем в воду; БI — на 28 час., БII — на 24 часа, затем в воду

выдерживались в растворе ДНФ 12 и 24 часа и переносились затем в раствор этой же концентрации на 4 часа в объемомер. Следовательно, в раствор ДНФ растения помещались в общей сложности на 16 и на 28 час. (рис. 1, АI и БI).

В других опытах после 12- и 24-часовой экспозиции в растворе ДНФ корни растений переносились в объеммер с дистиллированной водой, где определялось ее поглощение (рис. 1, АII, БII).

Растения, помещенные в раствор ДНФ на 16 час., снижали поглощение воды до 64,1%. Снижалась также и интенсивность дыхания корней, но дыхание листьев не подавлялось. Увеличивая время действия ДНФ до 28 час., мы получили снижение поглощения воды до 35,6%. Значительно снизилось дыхание корней, дыхание же листьев, наоборот, усиливалось.

Несмотря на то, что листья при суточной обработке ДНФ слегка завяли и содержание влаги в них было ниже (87,2% в опыте против 89,3% в контроле), адсорбция воды не увеличивалась, как можно было бы ожидать, если бы действовали осмотические силы. Вряд ли здесь имело место и структурное нарушение клеток, так как при перенесении этих растений в воду стимулировалось поглощение воды. Следовательно, ингибирующее влияние ДНФ имеет обратимый характер, даже несмотря на низкую интенсивность дыхания корней.

Таким образом, из приведенных данных видно, что ДНФ отрицательно влияет на водно-адсорбционную функцию корней. Тормозящее влияние ДНФ на процесс окислительного фосфорилирования отражается на общем состоянии растений, снижая их жизнедеятельность, в частности поглощение воды.

Снижение содержания воды в листьях под влиянием динитрофенола, при ослабленном дыхании корневой системы, свидетельствует о нарушении активного физиологического состояния, результатом чего явилось подавление водно-адсорбционной способности растений.

В заключение приношу благодарность проф. Н. С. Петинкову за ценные советы и оказание помощи в работе.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева  
Академии наук СССР

Поступило  
25 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. E. Reinders, Proc. Kon. Acad. v. Wetensch. Amsterdam, **41**, 820 (1938).  
<sup>2</sup> Н. J. Bogen, Ber. Deutsch. Bot. Ges., **59**, № 5 (1956). <sup>3</sup> В. С. Шапот, Усп. совр. биол., **37**, в. 3 (1954). <sup>4</sup> Г. В. Титова, В. С. Шапот, Биохимия, **20**, в. 4 (1955).  
<sup>5</sup> C. V. Eillasson, I. Mathiesen, Phys. Plant., **9**, 2 (1956). <sup>6</sup> J. V. Heijmans, P. K. Stumpf, Autlines of Enzyme Chemistry, 1956. <sup>7</sup> Г. Л. Фаркаш, В. Кираль, Изв. АН СССР, сер. биол., № 5 (1956). <sup>8</sup> L. Orgin, P. J. Kramer, Plant Physiol., **31**, № 6 (1956). <sup>9</sup> O. Kandler, Zs. Naturforsch., **5**, 338 (1950).  
<sup>10</sup> J. A. Pearson, R. N. Robertson, 8 Congr. Internat. bot. Paris., sect. 11—12 (1954), p. 380. <sup>11</sup> J. Willenbrink, Planta, **48**, H. 3 (1957). <sup>12</sup> Д. А. Сабинин, И. И. Колосов, Тр. Всесоюз. инст. удобр., агротехн. и агропочвовед., в. 8, № 8 (1935).

А. А. ВОЙТКЕВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОТНОШЕНИЯ  
МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КОНЕЧНОСТЯМИ  
ПРИ ДУПЛИКАЦИИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 7 II 1958)

Экспериментальное нарушение целостности закладки конечности у раннего зародыша или более поздней почки конечности у сформированной личинки часто сопровождается последующим умножением числа конечностей. Рассечение закладки или почки по длинной оси приводит к образованию сверхкомплексных конечностей у лягушки<sup>(15)</sup> и у аксолотля<sup>(14)</sup>. Необходимо подчеркнуть, что удвоение конечности может быть вызвано не только механическим разобщением материала закладки или почки на две части, но оно имеет место и при других обстоятельствах, как-то в процессе регенерации<sup>(5-7)</sup>, при пересадках в новое место с изменением ориентации материала<sup>(9)</sup>, при сращении частей зачатков отдельных конечностей или же при травмировании последних<sup>(11)</sup>. Во всех этих случаях новообразующаяся дополнительная конечность располагается симметрично по отношению к основной. При этом Светт<sup>(14)</sup> отметил, что механически расщепленный зачаток конечности на поверхности, обращенной к другой части зачатка, образовывали иногда дополнительно почку еще одной конечности, развивавшуюся позже в зеркально-симметричное образование по отношению и к основной конечности. Симметричность в расположении дополнительных конечностей, возникающих, как правило, в результате того или иного рода механического воздействия, получила у разных авторов различную интерпретацию<sup>(10, 13)</sup>.

В этой связи очевидный интерес представлял собранный нами в естественных условиях большой материал по умножению задней конечности у озерной лягушки<sup>(1-3)</sup>. Наблюдавшееся нами дублирование ограничивалось преимущественно областью правой задней конечности. Из факторов внешней среды, которые могли бы повлечь нарушения развития, следует, в первую очередь, указать на температуру. Аномалии в развитии отмечались у головастиков, естественный метаморфоз которых значительно задерживался, и особенно у экземпляров, обитавших преимущественно в части водоема, интенсивно и непосредственно снабжавшейся холодной родниковой водой; среди перезимовывавших в таких условиях экземпляров также были нередки случаи дубликации конечностей. В нашем распоряжении имелись экземпляры озерной лягушки разного возраста, но наиболее интересными были метаморфизирующие головастики и молодые сеголетки. В более позднем возрасте четкость топографических отношений в известной мере стиралась в результате функционально-морфологических изменений в процессе адаптации к необычным условиям передвижения.

Рассмотрим вначале данные, касающиеся развития одной дополнительной конечности. Для нас представляли интерес случаи как хорошей дифференцировки дополнительных конечностей, так и различной редукции дополнительных образований. Наиболее частым являлось зеркально-симметричное расположение дополнительной по отношению к основной правой конечности. При таких обстоятельствах, наряду с четким обособлением дополнительной конечности от основной у одних особей, имело место и неполное разобщение тканевого материала у других особей, т. е. наблюдалось объединение обеих конечностей на том или ином протяжении. Такое объединение часто осуществлялось путем наложения конечностей друг на друга вентральными поверхностями, при наличии общего кожного покрова, интенсивно пигментированного на всем своем протяжении по дорсальному типу. Кроме того



подобное значительное объединение сопровождалось частичной редукцией медиального края скелета лапок обеих конечностей (рис. 1, а и б). Аналогичный характер соотношения отмечен и для тех случаев, когда дополнительная конечность целиком или только в дистальном отделе оказывалась

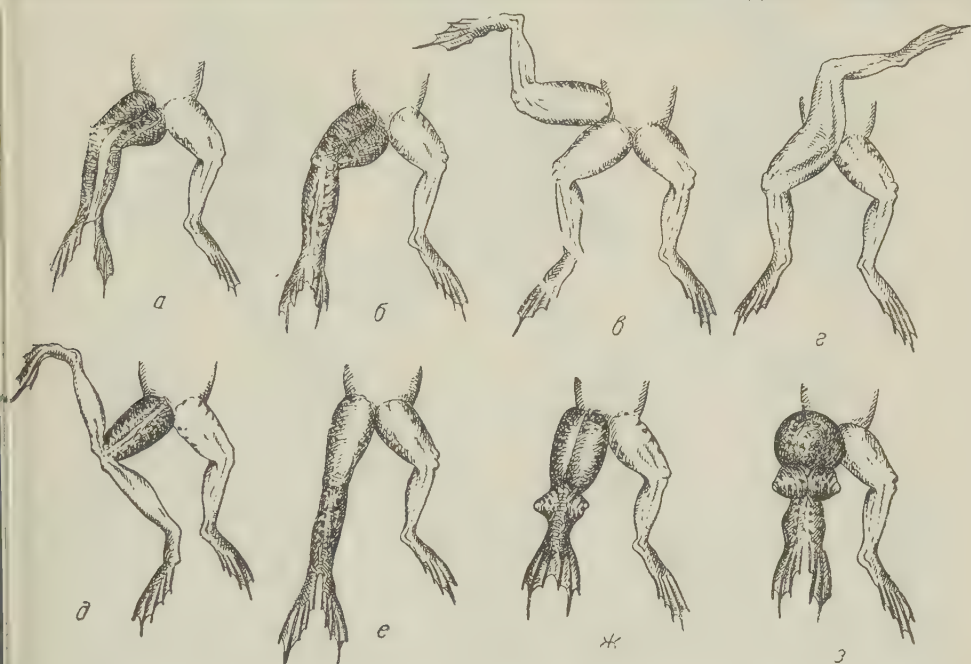


Рис. 1. Разное отношение дополнительной конечности к основной правой задней конечности

повернутой на  $180^\circ$  по отношению к основной (рис. 1, в—д). Зеркальность во взаимном расположении сохранялась и при своеобразной частичной редукции основной и дополнительной конечностей (рис. 1, е—з). При ином способе сращения между основной и дополнительной правыми конечностями — иными словами при неполном разобщении материала закладки — дополнительная конечность оказывается симметричной уже по отношению к левой конечности.

Среди нашего материала было немало случаев развития нескольких (до восьми) в разной степени редуцированных дополнительных конечностей, но особое внимание привлекли те случаи, когда наряду с нормальными задними конечностями имелись еще две отчетливо дифференцированные дополнительные конечности. Этот материал четко подразделялся на две группы: обе дополнительные конечности были сращены друг с другом и хорошо развиты (рис. 2, а—в), или они были разобщены и явно отставали в своем развитии от нормы (рис. 2, г—ж). В первом случае дополнительные конечности срастались вентральными поверхностями зеркально-симметрично, нередко с редукцией пальцев медиального края. Такого рода комбинированные образования, покрытые общей интенсивно пигментированной по дорсальному типу кожей, налагались, в свою очередь, на дорсальную область основной правой конечности или только с последней контактировались. Во втором случае обособленные дополнительные конечности, отстававшие в своем развитии от основных, оказывались симметричными соответственно правой и левой основным конечностям, хотя, как правило, они были связаны анатомически с областью правой задней конечности. При внимательном рассмотрении нетрудно видеть, что одна из этих конечностей ориентируется своей светлой менее пигментированной вентральной поверхностью к одноименной поверхности правой основной конечности и располагается, таким образом, по отношению к ней зеркально-симметрично (рис. 2, г, д, ж); то же самое отмечается и для других особей с двумя добавочными конечностями. Вторая из

двух дополнительных конечностей оказывается симметричной по отношению к левой конечности.

В единичных случаях дупликация обнаруживалась одновременно и в области левой конечности, что наблюдалось только у 9 экземпляров из

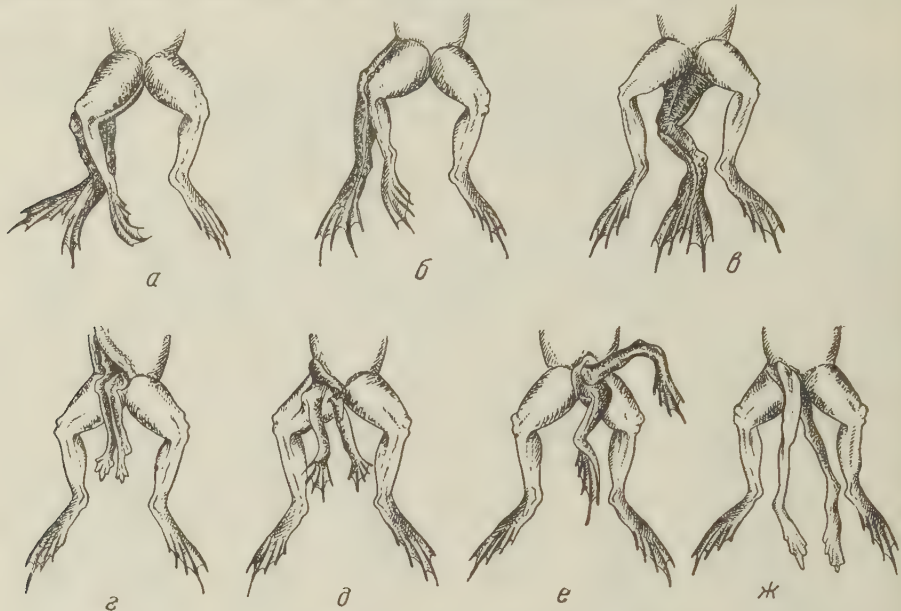


Рис. 2. Различное расположение двух дополнительных конечностей по отношению к основным задним конечностям

общего количества собранных нами 304 аномальных особей. Во всех этих случаях имело место значительное умножение материала задней конечности на правой стороне тела, но кроме того подобный феномен частично распространяется и на левую конечность. Эта особенность хорошо выявлена у трех особей, представленных на рис. 3. Мы выделили эти случаи, как заслуживающие особого внимания в связи с локальными условиями, при которых протекало формирование дополнительных конечностей. Очевидно, что часть материала в результате умножения закладки на правой стороне тела сдвинулась на другую сторону и оказалась вблизи закладки левой конечности. Известно, что несмотря на очень раннюю закладку материала конечности развитие у последней морфологических признаков соответственно стороне тела может быть экспериментально изменено и на более поздних стадиях развития <sup>(11)</sup>. Таким образом, возможно изменение характера и пути развития части зародышевого материала, обособившегося от закладки правой задней конечности. При рассмотрении особей, представленных на рис. 3, нетрудно установить, что дополнительный материал как бы накладывается на вентральную поверхность правой конечности (таких случаев в нашем распоряжении было несколько десятков), и далее наложение части некоего общего комплекса распространяется на левую конечность (в нашем распоряжении было только две таких особи — рис. 3, б и в). В последних случаях можно говорить о полной симметрии между парой основных задних конечностей и парой дополнительных. Характерно, что своеобразная редукция голени, отмеченная в свое время нами у 15% особей с аномалиями в области правой задней конечности <sup>(4)</sup>, проявилась в зеркально-симметричной форме и в единственном случае полного сращения основной и дополнительной конечностей на левой стороне (рис. 3, в). В этом случае обращает на себя внимание факт асимметричного утолщения вдвое IX спинномозгового нерва только на правой стороне, хотя имело место полное удвоение обеих задних конечностей. Это явление мы принимаем в качестве дополнительного аргумента первичности нарушения морфогенеза на правой стороне.



Наш материал, собранный в природе, позволяет заключить, что нарушения в области закладки конечности, вызываемые у зародышей лягушки не механическими факторами, сопровождается такими же отношениями между



Рис. 3. Распространение дополнительного материала правой конечности на область левой задней конечности

основной и дополнительными конечностями, которые отмечались нашими предшественниками в экспериментах при рассечении, трансплантации и травмировании закладок и почек конечностей. Принцип зеркальной симметрии сохраняется во всех случаях, но он осуществляется по-разному в зависимости от конкретных обстоятельств развития, а именно, у одной обособленной или сращенной дополнительной конечности и в расположении двух дополнительных образований по отношению друг к другу или же в ориентации последних по отношению к обеим основным конечностям.

Среди единичных лягушек с дублированными конечностями, найденных в разное время рядом авторов, отмечено неодинаково выраженное явление зеркальной симметрии (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>). Отсутствие таковой специально отмечает Бишоп (<sup>8</sup>) для четырех обнаруженных в природе *Amblystoma tigrinum* с дополнительными конечностями.

Дополнительные конечности у хвостатых и бесхвостых амфибий, найденных в природе разными исследователями, часто не обладали собственной подвижностью, что специально отмечает в своей сводке Пржибрам (<sup>13</sup>). У наших аномальных животных наблюдалось одностороннее обеспечение добавочных конечностей чувствительными нервными волокнами и отсутствие эффекторной иннервации (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>). Это обстоятельство могло оказать свое влияние на развитие дополнительных конечностей в естественных условиях, а также и на экспериментально вызывавшуюся нами их регенерацию. В условиях же тесного трофического контакта между нормально иннервируемой основной и образовавшейся дополнительной конечностями отклонения в формировании последней оказываются незначительными. Такого рода контакт является существенным для идеальной реализации принципа зеркальной симметрии, при уменьшении контакта симметричность в расположении конечностей может осуществляться с разными отклонениями.

Воронежский медицинский институт

Поступило  
27 I 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Войткевич, ДАН, 60, № 2, 305 (1948). <sup>2</sup> А. А. Войткевич, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 32, 2, 41 (1955). <sup>3</sup> А. А. Войткевич, ДАН, 116, № 6, 1137 (1957). <sup>4</sup> А. А. Войткевич, ДАН, 118, № 4, 841 (1958). <sup>5</sup> Л. В. Полежаев, Биол. журн., 4, 6, 1117 (1935). <sup>6</sup> Л. В. Полежаев, Основы механики развития позвоночных, Изд. АН СССР, 1945. <sup>7</sup> D. Barfurth, Arch. Entwicklungsmech., 1, 2, 135 (1894). <sup>8</sup> D. W. Bishop, Anat. Rec., 99, 4, 664 (1947). <sup>9</sup> H. Braus, Anat. Anz., 26, 433 (1905). <sup>10</sup> L. Gräper, Arch. Entwicklungsmech., 51, 2, 284 (1922). <sup>11</sup> R. G. Harrison, J. Exp. Zool., 32, 1, 1 (1921). <sup>12</sup> W. Hellmich, Roux Arch; 115, 3, 409 (1929). <sup>13</sup> H. Przybram, Arch. Entwicklungsmech., 48, 1—3, 205 (1921). <sup>14</sup> F. H. Swett, J. Exp. Zool., 44, 1, 419 (1926). <sup>15</sup> G. Tornier, Arch. Entwicklungsmech., 20, 1, 76 (1905).





Ю. Б. БАЕВСКИЙ, Д. К. БЕЛЯЕВ и Л. Г. УТКИН

## НАБЛЮДЕНИЯ НАД ЯИЧНИКОВЫМИ ЯЙЦАМИ СОБОЛЯ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 VIII 1957)

В литературе содержится описание зрелых яиц для некоторых видов хищных: — кошки (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>), собаки (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), норки (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>), барсука (<sup>7</sup>) и хорька (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>). Некоторые данные сообщаются о яичниковом яйце соболя (<sup>10</sup>); описывается не вполне зрелое яйцо в стадии начавшейся атрезии. Яйцо и стадии раннего эмбриогенеза млекопитающих продолжают оставаться наименее изученными. В этой связи представляются особенно желательными наблюдения, которые освещают начальный период индивидуального развития.

У соболюшки, находившейся в течке и оперированной 2 VIII 1956 г., в правом яичнике были найдены три интактных фолликула. Их диаметры составляли  $1166 \times 1515,8 \mu$ ,  $1061 \times 1504$  и  $1375,9 \times 1224,3 \mu$ . Два графовых пузырька содержали вполне зрелые, судя по размерам, яйца (рис. 1б и в) в стадии, близкой к моменту освобождения. Об этом можно было судить, наряду с другими признаками, по характеру *stimulus oophorus*, находившегося в дисперсном состоянии. Разрушение *stimulus oophorus* во всех трех фолликулах и свободное положение яиц внутри них не вызывает сомнений.

Размеры яиц составляли: № 1 (рис. 1а см. вкл. к стр. 356),  $109,4 \times 92,3$ ; № 2 (рис. 1б)  $111,8 \times 116,6 \mu$  и № 3 (рис. 1в)  $87,5 \times 94,8 \mu$ . Связи их размеров с размерами фолликулов обнаружить не удается. Яйца покрыты прозрачной оболочкой (*zona pellucida*). Толщина ее неодинакова даже у одного и того же яйца — в разных его участках (2—3  $\mu$ ). В яйце № 3 контур *zona pellucida* несколько волнистый. Оболочка у яиц №№ 1 и 2 имеет совершенно ровную границу.

Протоплазма яиц (фиксация Бузном) при увеличении до 300 раз выглядит как крупнозернистая или, скорее, пенистая. Она выполняет весь объем *zona pellucida* и, соответственно, перивителлиновое пространство на этой стадии не обнаруживается. Различий в окраске отдельных участков протоплазмы не наблюдалось.

Ядра полученных яиц отличаются между собой размерами и состоянием их оболочек. В яйце № 1 зародышевой пузырек (диаметры  $33,6 \times 26,4 \mu$ ) лежит эксцентрично и напоминает по форме вакуоль. По виду ядро прозрачно. Оболочка его выражена весьма отчетливо. Ядра яиц №№ 2 и 3 значительно больше ( $38,4 \times 36,0 \mu$ ;  $38,4 \times 33,6 \mu$ ) и лишены видимой оболочки. На срезе они представляются светлой зоной. Как и в яйце № 1, ядра расположены эксцентрично.

*Zona pellucida* яйцевых клеток окружена лучистой короной (*corona radiata*). На срезе последняя обнаруживает трехрядный характер. Клетки, составляющие *corona radiata*, имеют булавовидную форму. Они плотно прилегают друг к другу, и лишь в отдельных местах их расположение становится более рыхлым. Между клетками *stimulus oophorus* и *corona radiata* (а также между клетками последней) видны светлые пятна, особенно хорошо заметные на фоне серой фолликулярной жидкости. Возможно, что происхождение этих пятен объясняется секрецией клеток *stimulus oophorus* и *corona radiata* (<sup>11</sup>).

Судя по состоянию ядер яиц №№ 2 и 3 можно предположить, что они проходят подготовительную стадию к первому делению созревания. Известно, что у некоторых Carnivora: собаки (<sup>12-14</sup>) и лисицы (<sup>15</sup>) — выделение первого направительного тельца происходит после овуляции, однако у кошки (<sup>3, 4</sup>) и у близкого соболю вида — хорька (<sup>11</sup>) — яйцо освобождается во время метафазы второго деления созревания. Последнее, по-видимому, можно предположить и у соболя.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 VIII 1957

Всесоюзная научно-исследовательская лаборатория  
пушного звероводства

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Е. Ваер, Ueber die Bildung des Eies der Säugetiere und des Menschen, Leipzig, 1927. <sup>2</sup> T. L. W. Bischoff, Entwicklungsgeschichte des Hunde Eies, Braunschweig, 1845. <sup>3</sup> R. van der Stricht, Arch. Biol., **26** (1911). <sup>4</sup> J. P. Hill, M. Trib. Quart. J. Micr. Sci., **68**, part III, № 271, 513 (1924). <sup>5</sup> R. K. Enders, Anat. Rec., **7**, № 4, 469 (1938). <sup>6</sup> A. Hansson, Acta Zool., **28**, H. 1 (1947). <sup>7</sup> G. W. D. Hamlet, Anat. Rec., **53**, № 3, 283 (1932). <sup>8</sup> D. Mainland, J. Anat., **66**, part IV, 586 (1932). <sup>9</sup> W. J. Hamilton, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **58**, part I, 263 (1934). <sup>10</sup> В. Л. Залкер, Каракулеводство и звероводство, № 4 (1955). <sup>11</sup> A. Robinson, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, **52**, 11 (1918). <sup>12</sup> O. van der Stricht, C. R. Ass. Anat., **10**, 1 (1908). <sup>13</sup> O. van der Stricht, Mem. Acad. R. Belg., **2**, 1 (1923). <sup>14</sup> H. M. Evans, H. F. Cole, Mem. Univ. Calif., **9**, 65 (1931). <sup>15</sup> O. P. Pearson, R. K. Enders, Anat. Rec., **85**, 69 (1943).